

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2018

Tereza Dvořáková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

CHARAKTERIZACE HYDRATAČNÍCH PRODUKTŮ
PORTLANDSKÉHO CEMENTU POMOCÍ
TERMODILATOMETRICKÉ ANALÝZY
CHARACTERIZATION OF PORTLAND CEMENT HYDRATION
PRODUCTS BY THERMAL DILATOMETRIC ANALYSIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Tereza Dvořáková

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1237/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Tereza Dvořáková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Charakterizace hydratačních produktů portlandského cementu pomocí termodilatometrické analýzy

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- příprava past z portlandského cementu s přidavkem vybraných aditiv
- zastavení hydratace past ve vybraných časových intervalech – měření termodilatometrie práškových vzorků připravených past

Termín odevzdání bakalářské práce: 21. 5. 2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tereza Dvořáková

student(ka)

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

vedoucí ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

V Brně dne 31. 1. 2018

děkan

ABSTRAKT

V práci jsou prezentovány výsledky termodilatometrické analýzy cementových past během zahřívání na vysoké teploty. Objemové změny byly pozorovány ve vzorcích z cementové pasty ve vybraných časových intervalech hydratace. Na základě naměřených dat byl popsán průběh dTDA křivek a výsledky byly srovnány s křivkami diferenční termické analýzy a výsledky XRD. K charakterizaci mikrostruktury cementové pasty během značného smrštění při vyšších teplotách byly pořízeny snímky rastrovacím elektronovým mikroskopem.

ABSTRACT

The paper presents the results of thermal dilatometric analysis of cement pastes during the heating at high temperatures. Volume changes were observed in samples of cement paste at selected time intervals during the hydration. Based on the measured data the dTDA curves course has been described and the results have been compared with the curves of differential thermal analysis. To characterize the microstructure of the cement paste during the considerable shrinkage at higher temperatures the images by scanning electron microscope have been acquired.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, hydratační produkty, termická analýza, termodilatometrická analýza.

KEY WORDS

Portland cement, hydration products, thermal analysis, thermal dilatometric analysis.

DVOŘÁKOVÁ, T. *Charakterizace hydratačních produktů portlandského cementu pomocí termodilatometrické analýzy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 47 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Tereza Dvořáková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za pomoc a odborné rady při vypracování této bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Jiřímu Másílkovi, Ph.D. za poskytnutí XRD analýz připravených směsí.

OBSAH

OBSAH	5
1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Portlandský cement.....	8
2.1.1. Suroviny	9
2.1.2. Složení surovin pro výrobu portlandského cementu	10
2.1.3. Výroba portlandského cementu.....	11
2.1.4. Mineralogické složení portlandského cementu	12
2.1.5. Druhy cementu	14
2.1.6. Hydratace portlandského cementu	15
2.2. Metody charakterizace hydratačních produktů portlandského cementu	17
2.2.1. Optická mikroskopie	17
2.2.2. Skenovací elektronová mikroskopie	17
2.2.3. Rentgenová difrakční analýza	18
2.2.4. Termická analýza	19
2.2.5. Vybrané metody termické analýzy.....	20
2.3. Termodilatometrická analýza cementové pasty	25
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1. Použité suroviny	27
3.2. Testovací přístroj	27
3.3. Příprava vzorků pro TDA	28
3.4. Příprava vzorků pro DTA	28
3.5. Příprava vzorku pro XRD.....	28
3.6. Příprava vzorků pro SEM	28
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1. Termodilatometrická analýza	29
4.1.1. CEM I 42,5 R	29
4.1.2. CEM I 42,5 R s přídavkem vápence	32
4.1.3. CEM I 42,5 R s přídavkem sádrovce	32
4.1.4. CEM II/B-S 32,5 R.....	34
4.2. Termogravimetrická a diferenční termická analýza	35

4.3. Rentgenová difraktometrie	36
4.4. Rastrovací elektronová mikroskopie	37
5. ZÁVĚR.....	39
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	42
Přílohy	43

1. ÚVOD

Portlandský cement je nedílnou součástí betonů a dalších maltovin. Betony jsou hojně používané stavební materiály a při běžných teplotách slouží bez problému, nicméně při vysokých teplotách např. požár, výbuch jsou mechanické vlastnosti značně sníženy. Pro analýzu stavebních materiálů je možné využít mnoho instrumentálních metod. Hydratační produkty cementu lze charakterizovat optickými metodami, pomocí kterých se sleduje struktura cementu, nebo termickou analýzou, kterou lze získat kvalitní informace o hydratačních produktech nebo teplotní odolnosti betonu. Termodilatometrická analýza (TDA) je technika umožňující stanovení objemových změn v průběhu zahřívání na vysoké teploty. Tato analytická technika nebyla zatím pro výzkum hydratačních produktů portlandského cementu uplatněna ve větší míře a nebyly publikovány výsledky zabývající se charakterizací hydratačních produktů cementu metodou TDA. Tato práce je zaměřená na TDA cementových past a popis derivovaných termodilatometrických křivek v konfrontaci s výsledky rentgenové difraktometrie a diferenční termické analýzy.

První část práce představuje teoretický úvod k dané problematice. Zabývá se zde minerálním složením a hydratací portlandského cementu, dále metodami stanovení hydratačních produktů. Hydratační produkty mohou být charakterizovány optickými metodami např. skenovací elektronová mikroskopie, nebo termickou analýzou např. diferenční termická analýza (DTA), TDA. V experimentální části se práce věnuje vlastní analýze zkoumaného materiálu. Na závěr jsou uvedeny a diskutovány výsledky TDA měření cementových past z portlandského cementu CEM I a portlandského směsného cementu CEM II/B-S. Pro srovnání byly vzorky měřeny také pomocí TG-DTA a rentgenové difraktometrie. Mikrostruktura cementových past ve význačných stádiích zahřívání byla pozorována rastrovacím elektronovým mikroskopem.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Portlandský cement

Hydraulických vlastností cementu začali ve větším měřítku první využívat Římané. Malta, kterou používali, byla tvořena směsí vápna a sopečného popela. V průběhu času byly snahy o zdokonalení cementu, až v 18. Století John Smeaton zjistil, že cement vyrobený z vápna silně znečištěných vápenců vykazuje lepší vlastnosti než při využití vápna z vápenců co nejčistších. Na základě chemického rozboru stanovil Louis Joseph Vicat optimální poměr složek pro výrobu tehdejšího cementu.

Za vynálezce portlandského cementu je považován skot John Aspdin, který si nechal roku 1824 patentovat výrobek nazvaný podle podobnosti s vysoce jakostní šedobílou horninou nacházející se na jihoanglickém ostrově Portland [1].

Cement je hydraulické práškové pojivo, jehož účinnými složkami jsou sloučeniny CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , popřípadě jiné sloučeniny podobného typu. Po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po ztvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost jak na vzduchu, tak i ve vodě [2,6].

Podle normy ČSN P ENV 197-1 se portlandský cement značí jako CEM I. Podle této normy musí obsahovat nejméně 95 % portlandského slínku. Portlandský slínek je hydraulická látka, která musí sestávat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z křemičitanů vápenatých. Ve zbytku jsou obsaženy slínkové fáze tvořené sloučeninami zejména hliníku a železa. Portlandský slínek se vyrábí pálením surovinové moučky obsahující CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a malého množství jiných látek nejméně do slinutí. Surovinová směs musí být v důsledku jemného mletí a dobrého mísení homogenní.

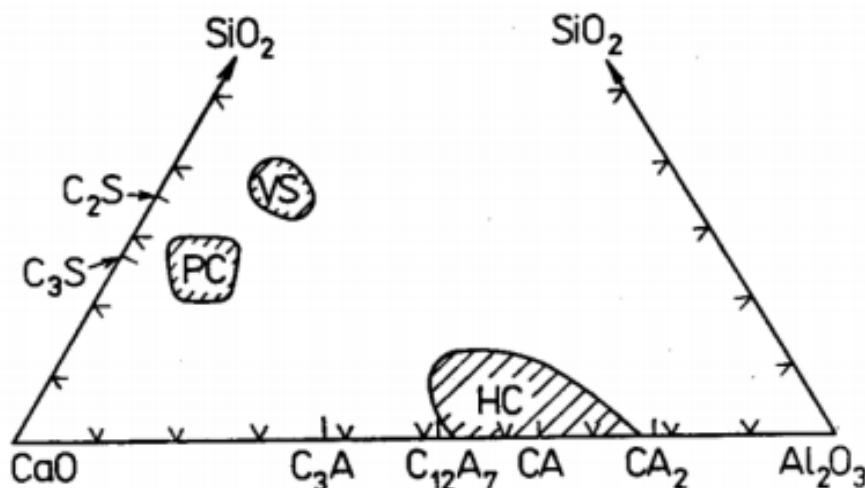
Podle chemického hlediska je možno rozdělit různé druhy cementu do tří skupin:

1. křemičitanové cementy, jejichž hlavním zástupcem je portlandský cement
2. hlinitanové cementy, s převahou hlinitanů vápenatých
3. jiné cementy (železitanový, chromitanový)

Portlandský cement je anorganické hydraulické pojivo, které lze charakterizovat několika společnými znaky:

- výrobním postupem, kdy výpalem směsi surovin do slinutí vzniká slínek, ze kterého se jemným mletím získává portlandský cement
- mineralogickým složením, které vzniklo vysokoteplotními reakcemi v surovinové směsi [2].

Oblasti složení cementů je možno znázornit přibližně v třínožkovém systému $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (obr. 1), protože obsah Fe_2O_3 bývá poměrně nízký. Složení, jež jdou mimo uvedené oblasti, vykazují jen slabé nebo prakticky nevyužitelné pojivé vlastnosti.



Obr. 1: Oblasti složení portlandského cementu (PC), bazické vysokopecní strusky (VS) a hlinitanového cementu (HC) [2].

2.1.1. Suroviny

Suroviny používané pro výrobu portlandského cementu lze z hlediska jejich významu rozdělit do 3 skupin:

- Základní suroviny, které tvoří převážnou část surovinové směsi. Základními surovinami jsou vápence a hlíny nebo jíly, které vnášejí do směsi SiO_2 a Al_2O_3 .
- Korekční suroviny, které se přidávají v menším množství.
- Zušlechťující přísady, které se přidávají v malém množství ke zlepšení vlastností surovinové směsi v průběhu zpracování.

Základní suroviny

Podle povahy se dají dále dělit na suroviny vápenaté a jílovité.

Vápenaté suroviny – nejvýhodnější surovinou jsou vápence, jílovité vápence, slínovce, krystalické vápence, které obsahují jako dominantní minerál kalcit ($CaCO_3$). Nevhodné jsou dolomitické vápence s vyšším podílem dolomitu – $CaMg(CO_3)_2$, oxid hořečnatý totiž způsobuje rozpínání cementu. Optimální obsah $CaCO_3$ ve vápenci je udáván v rozmezí 75 – 80 hm. % zbytek připadá na jílovité složky, křemen a sloučeniny železa.

Jílovité suroviny – zeminy se přidávají, pouze pokud se ve vápenci nenachází dostatek hydraulických oxidů. Jedná se převážně o jíly, slíny, břidlice a lupky. Ty jsou tvořeny různými druhy jílových minerálů. Důležité je sledovat obsah alkálií a také velikost jílovitých částic. Tyto složky se do surovinové směsi přidávají v případě, že základní složkou směsi je vysokoprocenní vápenec.

Korekční suroviny

Nejsou-li složky v žádaném poměru, je třeba složení korigovat, např. jemným křemenem, bauxitem nebo surovinami obsahující oxidy železa. Tyto složky se přidávají v malém

množství a vždy jen oxid, který v soustavě chybí. Při nedostatku CaO se přidává vysokoprocenní vápenec. Pro korekci SiO_2 se přidává křemenný písek, popílek či křemelina. Bauxit se dodává, pokud v surovině chybí Al_2O_3 . Korekce Fe_2O_3 se provádí kyzovými výpražky.

Zušlechťující přísady

Dále se mohou přidávat zušlechťující přísady. Z hlediska působení lze přísady rozdělit do 3 skupin:

1. intenzifikátory snižují viskozitu taveniny a teplotu výpalu
2. mineralizátory mají vliv na průběh tvorby minerálů
3. legující přísady zlepšují melitelnost slínku.

Slínek nemá obsahovat více než 6 hmot. % MgO , který je příčinou rozpínání po ztuhnutí cementu, a tím snižuje jeho pevnost. Dále škodí přítomnost P_2O_5 , PbO , ZnO a při větším množství alkalické oxidy a sírany [2,3,6].

2.1.2. Složení surovin pro výrobu portlandského cementu

Hlavní snahou při sestavování správné cementářské suroviny je plné zreagování přítomného CaO na vhodné slínkové minerály. Těmi jsou alit (C_3S), belit (C_2S), trikalciumaluminát (C_3A) a brownmillerit (C_4AF). Pro sestavení optimální směsi se užívá tzv. cementářských modulů, což jsou empiricky stanovená pravidla. Pomocí nich je možno řídit složení suroviny a chemickou skladbu slínku.

Hydraulický modul:

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

Jeho hodnota se pohybuje v mezích 1,7 až 2,4. Cementy s vyšším M_H je nutno vypalovat při vyšší teplotě. Mají vyšší počáteční pevnosti a větší hydratační teplo vlivem vyššího obsahu C_3S a C_3A . $M_H < 1,7$ způsobuje malou pevnost [2].

Silikátový modul:

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

Leží obvykle v mezích 1,7 až 2,7. Čím vyšší je hodnota M_S , tím vyšší je nutná teplota výpalu. Produkt pomaleji tuhne, ale zlepšuje se chemická odolnost.

Hlinitanový modul:

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

Většinou kolísá v rozmezí 1,5 až 2,5, u bílých cementů však dosahuje podstatně vyšších hodnot (vyšší než 8). Při hodnotě nižší než 0,64 vypálený slínek neobsahuje žádný trikalciumaluminát a jedná se o vysoce odolný cement nazývaný jako „ferrari“ cement [2,3].

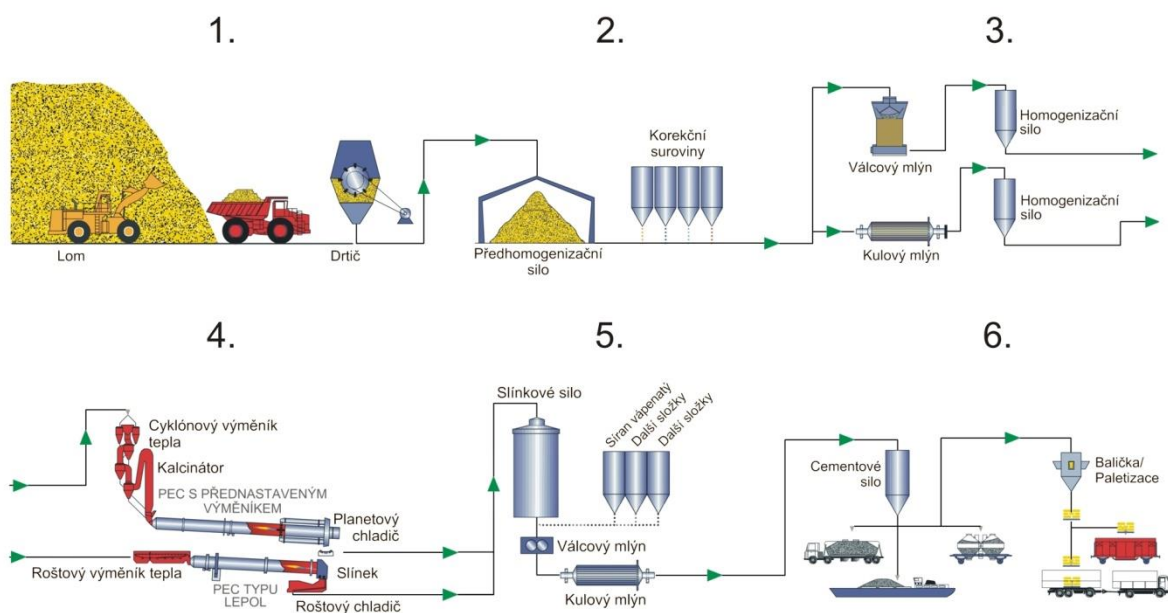
2.1.3 Výroba portlandského cementu

Výrobu cementu lze rozdělit na 4 technologické procesy – mokrý, polomový, polosuchý a suchý způsob.

1. Mokrý – suroviny se melou ve vodě na čerpatelný kal, který se dopravuje buď přímo do pece, anebo nejprve do sušička kalu.
2. Polomokrý – nejprve se ze surovinového kalu odstraní voda ve filtračních lisech. Z filtračního koláče se lisují granule a ty se dávkuje do roštového předeštrivače, anebo do sušičky filtračního koláče na výrobu surovinové moučky.
3. Polosuchý – suchá surovinová moučka se granuluje s vodou a přivádí se do roštového předeštrivače před pecí nebo do dlouhé pece vybavené řetězy.
4. Suchý – surovina se mele a suší na surovinovou moučku v podobě sypkého prášku, která se přivádí do pece.

Obecné schéma výroby cementu (obr. 2) lze podle jednotlivých operací rozdělit na 3 hlavní fáze:

1. Příprava surovinové směsi – těžba vápence a korekčních surovin, jejich drcení, mletí a homogenizace
2. Výroba slínku – tepelné zpracování surovinové směsi na slínek, probíhající obvykle v rotační peci a následné chlazení a odležení vypáleného slínku.
3. Výroba cementu – mletí slínku s příměsemi nebo přísadami a následné skladování cementu v zásobnících [6].



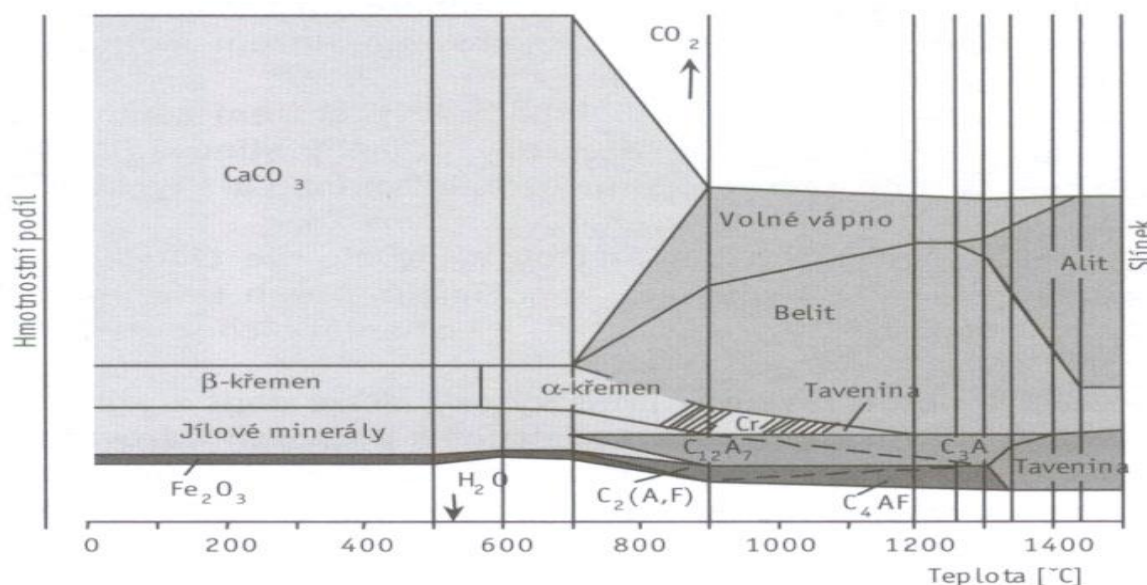
Obr. 2: Zjednodušené technologické schéma výroby cementu [6].

Nejběžnější způsob výroby portlandského cementu je suchou cestou. Prvním krokem je těžba surovin, zejména vápence, jílu a dalších materiálů, které jsou následně nadrceny. Drcení

zpravidla probíhá ve dvou stupních. Surovinové drti se uskladňují v zásobnících nebo na předhomogenizačních skládkách. Základním předpokladem pro dosažení stálé a vysoké kvality cementářského slínku je vysoký stupeň homogenity vstupní surovinové směsi. Protože kvalita a složení vstupních surovin jsou při těžbě často značně proměnlivé a surovinová směs se míchá z několika složek, používá se několik stupňů homogenizace surovin. K nejdůležitějším fázím přípravy surovin před výpalem patří mletí, které je technologicky i energeticky nejnáročnější proces. Jemnost mletí má rozhodující význam na průběh procesu slinování a rychlost tvorby slínku při výpalu. Slínek se získá výpalem surovinové směsi při teplotách 1350 – 1450 °C v cementářských pecích. Slínek vychází z dolního konce pece rozžhavený a je ochlazován na manipulační teplotu v chladičích. K získanému slínku se přidávají různé příměsi k dosažení požadovaných kvalitních vlastností vyráběného cementu. Portlandský cement se vyrábí současným mletím cementového slínku a sádrovce. Ačkoliv je suchá cesta výroby cementu nejmodernější, někde se používá výroba mokrou cestou. Oba tyto postupy jsou si podobné s výjimkou, že u mokré cesty jsou suroviny smíchány s vodou [3,5,6,8].

2.1.4 Mineralogické složení portlandského cementu

Během procesu výpalu probíhá v surovinové směsi a vznikajícím slínku řada procesů, z nichž jsou nejdůležitější sušení, a pro tvorbu slínku, rozklad pevných látek, vzájemné reakce složek a rozpouštění pevných složek v tavenině. Nejdříve nastává rozklad pevných látek. Dehydroxylací jílových minerálů vznikají velmi reaktivní produkty, které reagují přibližně nad 700 °C s CaO . Takto vznikají první produkty reakcí v pevném stavu – vápenaté silikáty monokalciumaluminát (CA) a belit (C_2S). Zároveň se vznikem CA se začíná tvořit brownmillerit (C_4AF). Okolo 800 °C nastává rozklad kalcitu na volné vápno (CaO) a CO_2 . Zhruba od 900 °C až 950 °C vznikají hlinitany vápenaté, zejména trikalciumaluminát (C_3A). Nad teplotu 1250 °C se začíná objevovat kapalná fáze slínku a od této teploty se začíná tvořit alit (C_3S). Vznik hlavních složek slínku v závislosti na teplotě výpalu zachycuje obr. 3 [6].



Obr. 3: Vznik hlavních složek slínku v závislosti na teplotě výpalu [6].

O konečných vlastnostech slínku a cementu nerozhoduje přímo složení chemické, nýbrž mineralogické. Skládá se ze 4 hlavních slinkových minerálů (alit, belit, trikalciumaluminát a brownmillerit), ze sklené fáze a z vedlejších složek.

Trikalciumsilikát – Alit (C_3S)

Základní fází je vysokoteplotní alit (C_3S), obsahující v pevném roztoku až 4 % C_3A . Kromě toho může obsahovat až 2,5 % MgO a menší množství oxidů Fe. Čistý C_3S je stálý jen v rozmezí 1 250 °C – 2 070 °C, pod teplotou 1 250 °C se rozkládá na $C_2S + CaO$. I když je C_3S pod teplotu 1 250 °C nestálý, lze jej rychlým ochlazením uchovat jako metastabilní fází, neboť rozkladná reakce nestačí v omezením čase proběhnout. V čistém stavu i v pevném roztoku má celkem 6 modifikací, jejich přeměny jsou displacivního typu a dají se sledovat kombinací metod diferenční termické analýzy (DTA) a rentgenových metod. Všechny modifikace jsou si strukturně podobné a mají malé teplo přeměny, takže se obtížně rozlišují.

Dikalciumpsilikát – Belit (C_2S)

Druhým nejhojnějším minerálem ve slínku je belit. Tento minerál se vyznačuje dobrými dlouhodobými pevnostmi, ale nízkými počátečními pevnostmi. Základní substancí belitu je β - C_2S , obsahující ve formě pevného roztoku další složky, hlavně Fe_2O_3 . Protože obsah cizích příměsí může být ještě větší než u alitu, nachází se belit podle podmínek vzniku v rozmanitých formách. Přeměna β - C_2S v γ - C_2S je spojena s velkou expanzí, změna objemu činí 10 %, takže nastává samovolný rozpad strusek a slínek bohatých na C_2S . Přeměně lze zabránit rychlým ochlazením, kdy se β -forma stabilizuje přítomností sklené fáze a také účinkem některých oxidů v mřížce pevného roztoku (V_2O_5 , Mn_2O_3 , P_2O_5) [2,3].

Trikalciumaluminát (C_3A)

Trikalciumaluminát (C_3A) je v portlandském slínku obsažen v množství 8 – 10 % a je součástí tzv. tmavé mezerní hmoty společně s MgO a sklenou fází. Velmi rychle tuhne a tvrdne, ale konečné rychlosti jsou poměrně nízké a postupem času degradují. Je příčinou síranové koroze betonu, proto se nehodí pro masivní konstrukce. Zbytek MgO může vykrystalizovat jako periklas, který je škodlivý a ve stavu přepalu opožděně hydratuje. Vzniklý burcit expanduje a vznikají objemové změny [3].

Tetrakalciumaluminátferit – Brownmillerit (C_4AF)

Brownmillerit (C_4AF) se v portlandském slínku nachází v množství okolo 10 %. Je součástí světlé mezerní hmoty. Má nejvyšší chemickou odolnost ze slinkových minerálů, a proto je snaha o zvýšení jeho obsahu na úkor trikalciumaluminátu.

Skelná fáze

Nedokonalou krystalizací vzniká skelná fáze, která je součástí tmavé mezerní hmoty. Její množství ve slínku se pohybuje v rozmezí 2 % – 25 %. Vyznačuje se značkou vazností a má malé smrštění.

Vedlejší složky

Jako další fáze vystupuje ve slínku volné vápno (CaO), které je zbytkem nezreagovaného CaO ze směsi surovin nebo vzniká rozpadem C_3S , MgO a alkálie. V malém množství mohou

být přítomny minerály C_3S_2 , CS , $C_{12}A_7$ (resp. C_5A_3), C_2F aj. Přehled o poměrném zastoupení hlavních fází ve slínku je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1: Fázové složení portlandského slínku [2].

Fáze	Složení	Obsah (hmot. %)
Alit	C_2S (pevný roztok)	35 – 65
Belit	β - C_2S (pevný roztok)	10 – 45
Světlá spojovací hmota (celit)	C_4AF (pevný roztok) + sklo obsahující oxidy Fe	4 – 20
Tmavá spojovací hmota (celit)	C_3A (pevný roztok) + bezbarvé sklo	3 – 15 5 – 20
Volný CaO		< 2
Volný MgO (periklas)		< 5

Technické vlastnosti portlandského cementu jsou dány společným působením všech jeho součástí. C_3S dodává cementu vysoké konečné i počáteční pevnosti, zatímco β - C_2S se uplatňuje až v pevnostech konečných. C_3A a C_4AF dávají samy o sobě nízké pevnosti, avšak jejich podíl na pevnosti skutečného cementu je podstatně větší [2,3].

2.1.5 Druhy cementu

Pro klasifikaci portlandského cementu se používají v technické praxi dvě hlavní normy: ASTM C150 používaná především v USA a evropská norma EN-197. Cementy typu CEM I, II, III, IV, a V dle normy EN-197 nekorespondují se stejně pojmenovanými typy cementů dle ASTM C 150.

ČSN EN 197 – 1 definuje 5 typů cementů, které mají za základní složku portlandský cement:

- CEM I – Portlandský cement (max. 5% minoritních přísad).
- CEM II – Portlandský cement směsný (max. 35% dalších složek).
- CEM III – Vysokopeční cement (portlandský cement a vyšší procentuální zastoupení vysokopeční strusky).
- CEM IV – Pucolánový cement (portlandský cement a max. 55% pucolánových příměsí).
- CEM V – Směsný cement (portlandský cement, vysokopevnostní struska, pucolánové příměsi, popílek).

Stanovení pevnosti stanovuje tři normalizované pevnosti a to 32,5; 42,5; 52,5 [MPa]. Dané číslo vyjadřuje pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace. Dále stanovuje, zda se jedná o cement s vysokými počátečními pevnostmi, které nesou označení R, anebo o cementy s normální rychlostí nabývání pevnosti, které jsou označovány N [4].

2.1.6 Hydratace portlandského cementu

Po smísení s vodou cement tuhne a postupně nabývá pevnosti. Tuhnutí je doba potřebná k tomu, aby portlandský cement rozmíšený s určitým množstvím vody přešel ze stavu více méně pohyblivého ve stav nepohyblivý, tuhý, do určité míry pevný. Doba, která uplyne od smíchání portlandského cementu s vodou, až po okamžik, kdy cementová hmota začne klást mechanický odpor k vnikajícímu tělesu, se označuje jako počátek tuhnutí. Čas uplynulý od rozmísení cementu s vodou, až po okamžik, kdy určité těleso do cementu již nevniká, se nazývá doba tuhnutí [7].

Tuhnutí a tvrdnutí probíhá za aktivní účasti vody a utvořené produkty jsou ve vodě nerozpustné a stálé. Tento proces má, jako zpevňování všech anorganických pojiv, dvě stránky:

- a) chemickou – tj. reakci slínekových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých
- b) fyzikální – tj. změnou struktury, která vede k vytvoření pevných spojů mezi částicemi nově utvořených látek, resp. k vytvoření souvislé tmelové fáze.

Byly navrženy dvě teorie mechanismu tuhnutí a tvrdnutí cementu, které se uchovaly v modifikované podobě dodnes.

1. Teorie LeChatelierova (krystalizační)

Zrna slínku jsou rozpuštěna ve vodě na roztok, ze kterého vykrystalizují nebo se vysráží nové hydratační produkty. Tím se sníží koncentrace roztoku a můžou se rozpouštět další podíly slínku. Souběžně probíhající zpevňování je umožněno tím, že vylučované krystaly mají jehličkovitý nebo tabulkovitý charakter a vytvářejí síť, které je spojena srůsty, nebo adhezními silami.

2. Teorie Michaelise (koloidní)

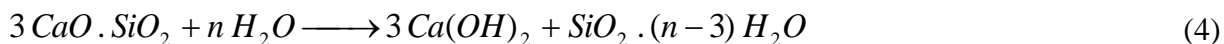
Zrna slínku vytvoří s vodou koloidní roztok, který tím jak voda difunduje do hlubších částí slínekových zrn zvyšuje svoji koncentraci a přechází v gel a dalším zahuštěním nabývá charakteru pevné látky.

Podle současné teorie C_3A , C_4AF hydratují dle LeChateliera a C_2S , C_3S hydratují dle Michaelise [2,3,5].

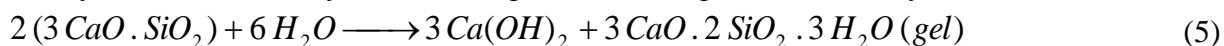
Hydratace slínekových minerálů

Reakcí s vodou se původně bezvodé minerální fáze cementu přeměňují na hydratační produkty – na nové sloučeniny obsahující chemicky vázanou (krystalovou) vodu. Tyto hydratační produkty, ačkoliv jde o hydratované fáze, jsou ve vodě nerozpustné a stálé. V cementové směsi probíhá mnoho reakcí zároveň. Nejrychleji reaguje s vodou C_3A a C_4AF , pak následuje C_3S a β - C_2S .

Jestliže se voda v tuhnoucí směsi neustále vyměňuje nebo je jí přebytek, může nastat úplná hydrolýza slínekových minerálů, kdy produktem je křemičitý gel.



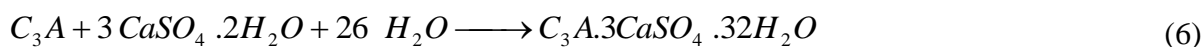
S malým množstvím vody vede reakce při normální teplotě k vzniku hydrosilikátů.



Současně nastává přesycování roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vzniku krystalického hydroxidu, který je nazýván portlandit (označován také jako CH). Ten se později vylučuje v jemných krystalech, nejčastěji destičkového tvaru. Tento hydroxid dává pórovému roztoku v tuhneícím cementu alkalickou reakci.

Hydrolyzou a hydratací C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vznikají hydrosilikáty, které se vylučují v podobě koloidních rozměrů a vytvářejí gely (označované také jako C-S-H gel, resp. hydrosilikáty C-S-H). Gel obsahuje značné množství síranových aniontů a kationtů Al^{3+} , Fe^{3+} a alkálií. V úplně hydratovaném cementu je až 70 % C-S-H gelu a kolem 20 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě dobře vyvinutých krystalků a zbytek tvoří sulfoalumináty a alumináty v jemně krystalických formách [2,5,6,9].

Alumináty mají sklon vytvářet hydroalumináty výrazně krystalického charakteru. Konečným stabilním produktem je kubický $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. V přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vznikají hexagonální kalcium hydroalumináty. Po smísení cementu s vodou přechází sádrovec do roztoku a reaguje s C_3A za tvorby ettringitu označovaného Aft, který pokrytím povrchu C_3A brání rychlé hydrataci na C_4AH_{13} , a tím předčasněmu rychlému ztuhnutí směsi. Ettringit je jeden ze základních minerálů vzniklý při hydrataci. Při menším množství CaSO_4 se tvoří monosulfát, resp. fáze AFm. Vznik ettringitu hydratací C_3A lze popsat rovnicí:



Monosulfát vzniká podle rovnice:



Ettringit pak může přecházet na monosulfát reakcí s dalšími podíly C_3A [6].

Hydratace cementu se rozděluje do několika period, které se vyznačují určitým stupněm reakce portlandského slínku s vodou.

- 1. perioda – indukční:** rozděluje se na dvě období. První (předindukční) je velmi krátké, asi 10-15 min a představuje smáčení cementu. Současně dochází k prvním reakcím se slinkovými minerály. Vyznačuje se velkou rychlostí uvolňování hydratačního tepla, rozpouštěním aluminátů a síranu a vzniku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a Aft. Druhé indukční období se vyznačuje již jen pomalým uvolňováním hydratačního tepla, vzrůstá viskozita suspenze (počátek ztuhnutí), nastává úbytek silikátu a tvoří se zárodky krystalů CH a C-S-H , ionty Ca^{2+} dosahují stupně přesycení. Pokračuje tvorba Aft a voda proniká k zrnům cementu a tvoří se nové produkty hydratace. Druhé období indukční periody je ukončeno asi za 1 – 2 hodiny od zamíchání.
- 2. perioda – přechod do tuhého skupenství:** je urychlujícím stupněm hydratace a trvá od 1 – 2 do 12 – 24 h po zamíchání. C_3S rychle reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H a krystalů portlanditu. Zvětšuje se měrný povrch systému až 1000 krát. Zrna cementů se k sobě přibližují tím, že prorůstají krystaly hydratačních produktů. Závisí

však na vodním součiniteli, je-li vysoký zpomaluje se tuhnutí. V této periodě se vytváří základní mikrostruktury cementového kamene, neboť se již jedná o tuhou látku.

3. **perioda – stupeň stabilní struktury:** vznikají fáze drobnovláknité *C-S-H*, ettringit postupně přechází na monosulfát (AFm), nastává hydratace belitu a snižuje se vývin tepla a hydratační reakce jsou řízeny difúzí. Tuto periodu lze rozdělit na období klesající rychlosti hydratace a na období „dozrávání“, které může trvat i několik let. V prostoru mezi zrny cementu nestává rekrytalizace fází. Objem hydratačním produktů je 2 – 2,2 krát větší než původní objem cementu [10].

2.2 Metody charakterizace hydratačních produktů portlandského cementu

Pro analýzu stavebních materiálů je možné využít mnoho instrumentálních metod. Při analýze hmot (beton či maltoviny), je užitečná znalost fázového složení vzorku. Složité minerální fáze a jejich interakce s okolím ovlivňují vlastnosti materiálu. Rentgenovou difrakcí můžeme získat informace o fázovém složení vzorku, analýza množství jednotlivých fází je obtížnější a v tomto případě je výhodné použití termické analýzy.

Metoda je založena na sledování hmotnostních a tepelných změn při zahřívání vzorku. Jeho složení je tak možno analyzovat hodnocením fázových přeměn. Nevýhodou je menší přesnost ovlivněná mnoha faktory. Především každá tepelně reagující chemická směs má jinou teplotu přeměny, jednotlivé fáze se mohou teplotně překrývat. Pro analýzu stavebních materiálů lze termickou analýzu velmi dobře použít a získat kvalitní informaci o jeho složení nebo degradaci [11].

2.2.1 Optická mikroskopie

Optická (světelná) mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda, která nachází široké uplatnění v průmyslových, výzkumných a klinických laboratořích právě pro svou relativní nenáročnost na přístrojové vybavení a snadné ovládání. Optický mikroskop umožňuje rozeznat struktury, které nejsou viditelné pouhým okem. Skládá se z osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), mechanické části (podstavec, stojan a stolek s křížovým posunem) a optické části - objektivů a okulárů (monokulár nebo binokulár). Světelný mikroskop umožňuje zvětšit obraz vzorku až 1000× a rozlišit detaily až na úrovni 200 nm. Toto omezení je dáno vlnovou povahou světla. Optickou mikroskopií lze analyzovat druhy kameniva a složení nehydratovaných zrn cementu [18].

2.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie je přesná a nedestruktivní metoda pro detailní analýzu materiálů (nanočástic) a jejich povrchů. Touto metodou lze vytvořit snímky objektů s rozlišením až 1,3 nm. Ze snímků lze posoudit velikost, tvar a strukturu povrchu pozorovaných objektů.

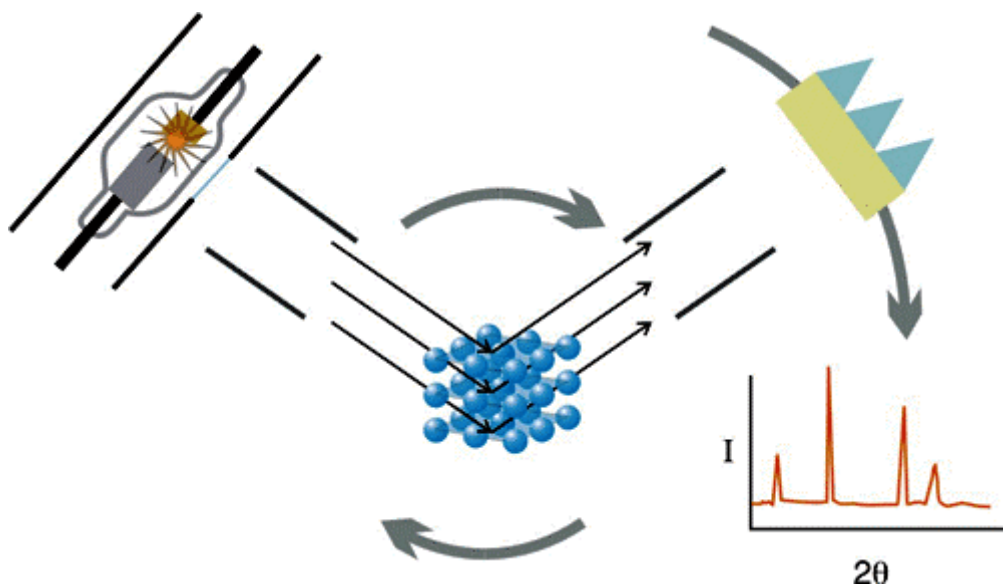
Elektronový mikroskop je přístroj, který umožňuje pozorovat zkoumané objekty o velikosti až jednotek nm. V porovnání s optickým (nebo též světelným) mikroskopem, ve kterém se

využívá proud fotonů procházející skrz soustavu čoček, zde jsou využity elektrony procházející elektromagnetickými čočkami, což jsou cívky vytvářející vhodně tvarované magnetické pole. Použití elektronů místo fotonů vede ke zvýšení rozlišovací schopnosti mikroskopu. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je založen na působení urychleného primárního svazku na vzorek, kdy dochází k ovlivnění tvaru oblasti pod povrchem vzorku. Na základě svého chaotického pohybu generují signály, jejichž úpravou lze získat informace o povrchu vzorku. V laboratoři lze stanovit mikrostrukturu betonu [19,20].

2.2.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek, každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu [25].

Rentgenová difrakční analýza (XDR) slouží k stanovení mineralogického složení zkoumaných materiálů. Může být použita pro kvalitní posouzení (stanovení minerálů, které jsou přítomny), tak i pro kvantitativní posouzení materiálu (stanovení množství jednotlivých fází vzorku). Pro kvantitativní stanovení se spíše využívá diferenční termické analýzy (DTA) [21].



Obr. 4: Schéma rentgenových paprsků na krystalové mřížce [25].

K určení krystalové struktury musíme krystal ozářit monochromatickým RTG svazkem a získat jeho pozorovatelný difrakční odraz. Dopadající RTG svazek se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu a vzniká sekundární neboli difraktované záření. Difrakcí rozumíme odraz (ohyb) rentgenova záření. K difrakci dojde pouze v případě splnění tzv. Braggovy difrakční podmínky:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (15)$$

kde n je celé číslo, λ je vlnová délka rtg. záření, d je mezirovinná vzdálenost, Θ je úhel, pod nímž dopadají RTG paprsky na strukturní rovinu [24].

2.2.4 Termická analýza

Termická analýza zahrnuje veškeré metody, které studují vlastnosti látek v závislosti na tepelném působení. Metodami termické analýzy můžeme sledovat pochody, probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků pevných látek. Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny a jiné změny. Obecný přehled termických metod a sledovaných fyzikálních vlastností na teplotě shrnuje tabulka 2 [12,13].

Tab. 2: Přehled metod termické analýzy, jejich zkratk a sledovaných fyzikálních vlastností [12].

Metody termické analýzy	Zkratka	Sledovaná fyzikální vlastnost
Termogravimetrie	TG	hmotnost
Diferenční termická analýza	DTA	rozdíl teplot
Diferenční skenovací kalorimetrie	DSC	
Heat-flux DSC		rozdíl teplot
Power-compensation DSC		energie
Termodilatometrie	TD	lineární nebo objemové změny
Termomechanická analýza	TMA	deformace vzorku
Emanační termická analýza	ETA	analýza uvolněných sytících plynů
Diferenční tlaková analýza	DPA	tlak
Detekce/Analýza uvolněných plynů	EGD/EGA	detekce a analýzy plynných produktů
Termomikroskopie	HSM	změny vzhledu
Termoelektrometrie		elektrické vlastnosti vzorku

Možnost použití

Pro výrobu betonu jsou nejčastěji používána pojiva na bázi portlandského cementu, u nichž během tuhnutí a tvrdnutí vznikají krystalky portlanditu a *C-S-H* gelu zásaditého charakteru, vyztužení ocelovými pruty je pasivováno a chráněno proto korozi. Během karbonace betonu dochází k reakci zrnok portlanditu s oxidem uhličitým (CO_2) za vzniku uhličitánu vápenatého ($CaCO_3$).



Vzhledem k malému množství CO_2 obsaženého ve vzduchu probíhá reakce velmi pomalu v závislosti na okolní vlhkosti. Změna pH betonu nastává se snižováním množství portlanditu doprovázeného současným zvyšováním koncentrace $CaCO_3$. Při $pH \leq 9$ dochází ke korozi ocelové výztuže a korozní produkty mají větší objem než původní materiál. Dochází ke vzniku napětí a odprýskání krycích vrstev betonu a snadně může dojít k degradaci výztuže a snížení únosnosti železobetonového prvku.

2.2.5 Vybrané metody termické analýzy

Termogravimetrie

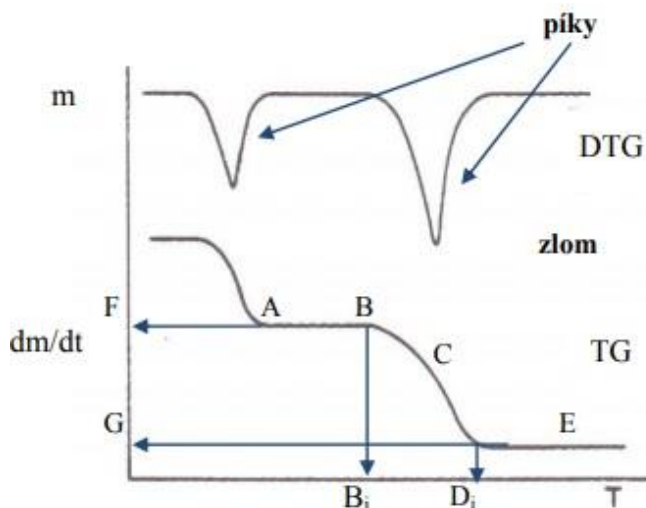
Jednou ze základních metod termické analýzy je termogravimetrie (TG), která sleduje úbytky hmotnosti vzorku způsobené vlivem teploty. Derivační termogravimetrie (DTG) sleduje rychlost změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Vzorky na TG lze měřit buď dynamickým způsobem, kdy teplota kontinuálně roste nebo statickým způsobem, kdy jsou podmínky izotermní. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě $m = f(T)$ resp. čase $m = f(t)$ termogravimetrickými křivkami. Změny hmotností látek při jejich zahřívání můžeme vyjádřit rovnicí

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g), \quad (9)$$

při zahřívání totiž dochází k uvolňování plynné složky, což zapříčiňuje i snížení hmotnosti zkoumané látky. Může také docházet k opačným jevům, kdy látka při zahřívání zvýší svoji hmotnost. Rovnici změny hmotnosti vystihneme

$$m_A(s) + m_B(g) = m_{AB}(s). \quad (10)$$

Z křivky TG lze zjišťovat teploty, při nichž dochází ke hmotnostním změnám, navíc lze přímo určit hmotnostní změny v %. DTG se používá, pokud změny hmotnosti neposkytují zřetelnou změnu, je vhodná k odlišení těsně po sobě jdoucích efektů. Výsledná křivka uvádí rychlost hmotnostní změny na teplotě (obr. 5) [12,13,16].



Obr. 5: Porovnání křivek DTG a TG, na TG křivce je popsán zlom, BCD - schod, B - počátek schodu, C – inflexní bod, D – konec schodu, B_i je počáteční teplota, D_i je konečná teplota, $B_i D_i$ reakční interval, FG – výška schodu, AB – přední základní čára, DE – zadní základní čára [16].

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která je závislá na zvolené rychlosti ohřevu a na typu nosiče vzorku. Podle zlomů a prodlev TG křivky lze identifikovat oblasti dehydratace vzorku (uvolňování vlhkosti, vázané vody) nebo jeho teploty rozkladu. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat. Po dosažení určité teploty nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují úbytky hmotnosti. DTG křivka vznikne grafickou nebo numerickou derivací TG křivky, případně automaticky použitím derivačních termovah. Využitím derivované TG křivky lze snáze určit teplotní intervaly sledovaných procesů [12,14,16].

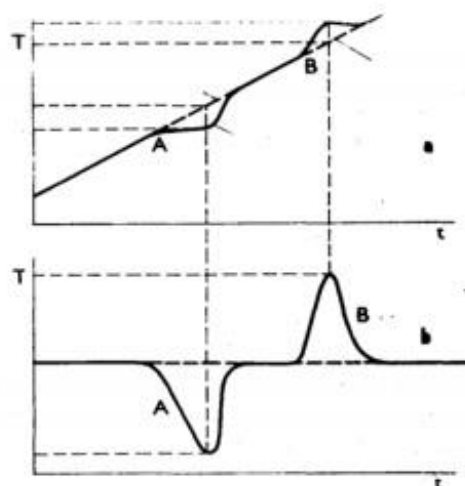
Přístroje pro TG se skládají z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a registračního zařízení. Existují různá konstrukční řešení termovah, které citlivě snímají změny hmotnosti. Jako nosiče vzorku se používají kovové a keramické misky nebo kelímky [13,14].

Derivační termogravimetrickou (DTG) křivku odvodíme od klasického TG záznamu derivováním křivky $m = f(T)$ resp. $m = f(t)$ podle času. Tedy DTG křivka má tvar $dm/dt = f(T)$ resp. $dm/dt = f(t)$. Tato metoda je vhodnější než klasická, pokud potřebujeme zjistit změny hmotnosti, které v průběhu děje proběhly těsně za sebou. Přesněji můžeme rozlišit počátek a konec jednotlivých dějů v rámci termického rozkladu, lze rozpoznat, z kolika dílčích kroků se termický rozklad skládá a z kolika dílčích dějů se skládají jednotlivé dílčí kroky. Křivka DTG neobsahuje prodlevy a zlomy, ale píky, jako tomu je i u DTA [13,15].

Diferenční termická analýza

Při zahřívání vzorku (prvek, sloučenina i směs) dochází vždy k fyzikálním, případně i chemickým změnám, které jsou doprovázeny uvolněním nebo pohlcením energie, a které vyvolávají zjititelnou změnu teploty. Obecně se tento jev nazývá tepelně zabarvený děj a dochází při něm ke změnám tepelných vlastností vzorku. Příkladem tepelně zabarvených dějů fyzikálního charakteru jsou např. změny modifikace, sublimace, absorpce, adsorpce, desorpce, krystalizace; chemického charakteru např. chemisorpce, hydratace reakce v pevné fázi, reakce v tavenině, reakce v plynné fázi [14].

Principem metody diferenční termická analýza (DTA) je měření rozdílu teplot mezi vzorkem a referenčním vzorkem. Referenční látka neboli standard musí být při zvolených teplotách experimentu inertní. Jako nosiče vzorku se využívají misky (z Pt, Cu, Ag) nebo keramické kelímky, do kterých ústí termočlánky. Teplotní rozdíl ΔT se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost $\Delta T = f(T)$ resp. $\Delta T = f(t)$ nazývaná jako křivka přímého ohřevu (obr. 6). Křivka $\Delta T = f(T)$ pak vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci [12,15].



Obr. 6: a) Křivka přímého ohřevu, b) křivka DTA [15].

Podle možností pohlcené nebo uvolněné energie, která je úměrná ploše píku na křivce $\Delta T = f(T)$, můžeme usuzovat na kvantitu součástí ve vzorku. Závislost mezi plochou píku a reakčním teplem lze vyjádřit vztahem:

$$A = \frac{m \cdot \Delta H}{k \cdot \lambda}, \quad (11)$$

kde A – plocha píku, m – hmotnost vzorku, ΔH – reakční teplo pro 1 g vzorku, k – geometrický faktor (charakterizuje tvar vzorku), λ – tepelná vodivost vzorku [13].

Různé přístroje DTA mohou měřit v oboru teplot od -190°C do 2800°C . Klasická DTA měří od laboratorní teploty do přibližně 1500°C . Podle vlastností měřených vzorků se volí rozsah teplot přístroje, vhodná kalibrace a odpovídající referenční vzorek. Na experimentální měření má vliv, stejně jako u DSC, především rychlost ohřevu, hmotnost vzorku, ale i atmosféra v pracovní komůrce [12,14].

Význam DTA spočívá ve zjištění dějů, které jsou spojeny se výměnou tepla mezi vzorkem a okolím. Metody DTA slouží k výzkumu dějů, které probíhají v tuhých látkách, resp. jejich směsích a slouží tak ke zjišťování mechanismů a kinetiky zkoumaných procesů [14].

Princip derivační diferenční termické analýzy (DDTA) je shodný s předchozí metodou. Registruje se časová derivace křivky DTA, a to $d(\Delta T)/dt = f(T)$ resp. $d(\Delta T)/dt = f(t)$. Tato metoda nám pomáhá přesněji zjistit teploty začínajících změn a rozlišit překrývající se jevy [13].

Diferenční termická analýza je prováděna za účelem odhalení strukturních a chemických změn při vysokoteplotním zatížení. V teplotním intervalu $25 - 300^\circ\text{C}$ se uvolňuje fyzikálně vázaná voda z pórů a probíhá dehydratační reakce C-S-H gelu. Fáze AFt a AFm dehydratují při $110 - 156^\circ\text{C}$. Endotermický pík při 460°C odpovídá rozkladu portlanditu a při 575°C dochází k přeměně α -křemene na β -křemen, při níž nedochází ke změně hmotnosti. V teplotním intervalu $580 - 800^\circ\text{C}$ je sledován rozklad kalcitu a C-S-H gelu. Při teplotě nad 800°C odpovídá exotermický pík krystalizaci wollastonitu [27].

Diferenční skenovací kalorimetrie

Princip metody je v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou zahřívány současně vedle sebe. Udržení nulového teplotního rozdílu se dosahuje buď dodáním energie do vzorku, nebo do referenční látky. Neměří se difference teplot, ale elektrická energie přidaného zdroje, potřebná k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou. Používají se dvě varianty DSC:

- DSC s kompenzací příkonu se nazývá též „obrácená“ DTA. Podstatou je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Základem jsou dvě oddělené měřicí cely a dva tepelné zdroje, oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí. Pokud v měřeném vzorku začne probíhat endotermní reakce, je teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem vynulován dodáním energie do měřeného vzorku. A naopak, pokud probíhá exotermní děj, je teplota měřeného vzorku vyšší oproti referenčnímu. K vyrovnání teplot dochází dodáním méně energie do měřeného vzorku oproti referenčnímu. V obou vzorcích zůstává stejná teplota díky kompenzací příkonu. Měřenou veličinou je elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků.
- DSC s tepelným tokem. Oba vzorky, referenční i měřený, jsou umístěny na samostatných teplotních čidlech ve společné kalorimetrické cele. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot analyzovaného a referenčního vzorku, které jsou spojeny tepelným mostem. Při změnách teploty v měřeném vzorku, které jsou způsobené endotermními nebo exotermními ději, je rozdíl teplot zaznamenán jako tepelný tok od vzorku nebo do vzorku a je považován za úměrný rozdílu teplot [16].

Termodilatometrická analýza

Termická dilatometrická analýza je metodou, pomocí které se sledují některé fyzikální nebo chemické procesy (krystalizace, tání, dehydratace apod.), probíhající v rovnoměrně vyhříváném vzorku, které jsou spojené se změnou délkové či objemové roztažnosti. Teploty charakteristické pro různé efekty lze odečítat na termodilatometrických křivkách, reprezentovaných závislostmi $\Delta l / l = f(T)$, resp. $\Delta V / V = f(T)$. Metoda vychází z teplotní roztažnosti materiálů, která je definovaná jeho podélným a objemovým koeficientem teplotní roztažnosti. Teplotní koeficient roztažnosti popisuje změnu délky L nebo objemu V tělesa při ohřevu o 1 K. V omezením teplotním intervalu pro jednorozměrné těleso je změna délky (L_I) a objemu (V_I)

$$L_I = \alpha L_0 (T_1 - T_2) \quad (11)$$

$$V_I = \beta V_0 (T_1 - T_2), \quad (12)$$

přičemž pro izotropní těleso platí $\beta = 3\alpha$.

Vzhledem k teplotní závislosti obou koeficientů, se potom dají očekávat nelineární závislosti. Směrnice dilatometrické křivky při dané teplotě vyjadřuje koeficient teplotní roztažnosti α :

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p, \quad (13)$$

kde dl je prodloužení způsobené změnou teploty dT , z něhož lze vypočítat objemový koeficient β :

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p, \quad (14)$$

kde dV je změna objemu způsobená změnou teploty dT , L_0 je délka vzorku při teplotě 0°C , V_0 je objem vzorku při teplotě 0°C . [14].

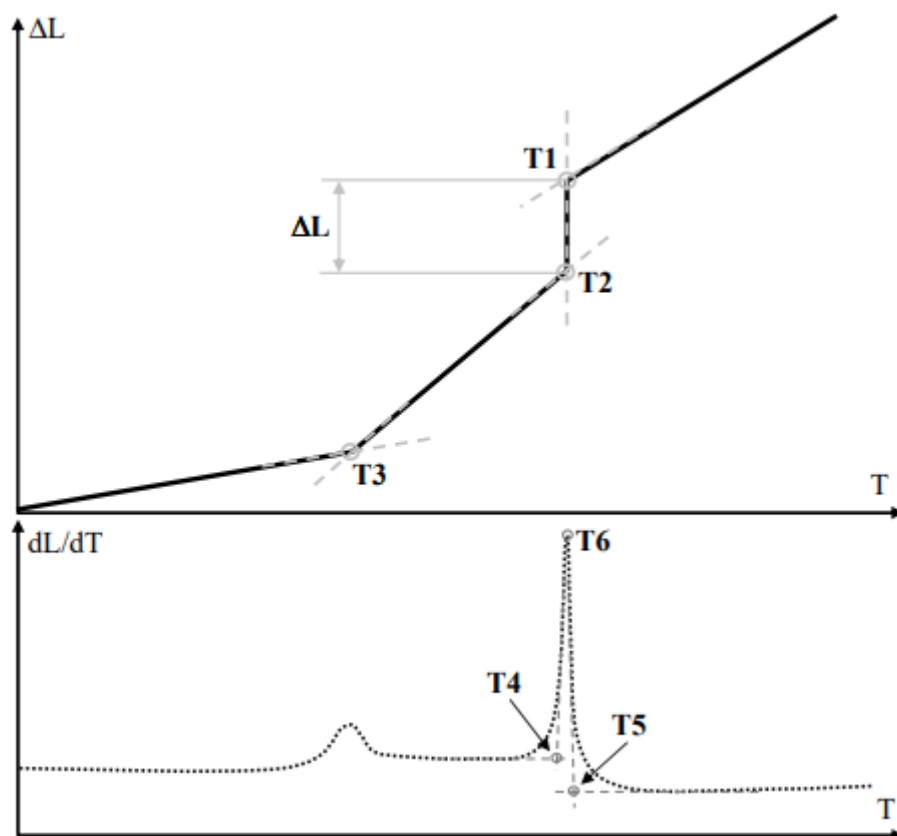
Koeficienty α , β jsou charakteristické pro určitou látku v určitém teplotním rozsahu. Změnu délky můžeme určit změřením délky vzorku nebo ji můžeme porovnat se standardem (např. korundová tyč), jehož délková roztažnost je známa. Změny délek se zaznamenávají fotograficky, pomocí elektrického zapisovače nebo mikrometrem. Koeficient objemové roztažnosti se určuje ze změn výšky sloupce pracovní kapaliny (její roztažnost je známá) v kalibrované trubici v závislosti na teplotě, nebo pozorujeme změny celkového objemu nádoby.

Termodilatometrii můžeme využít k určení koeficientu teplotní roztažnosti vzorků, při studiu fázových přeměn (při teplotě fázové přeměny dochází ke změně koeficientu délkové resp. objemové roztažnosti), polymerů, průběhu chemických reakcí v pevných látkách. Změny vlastností látek jsou provázeny také energetickými změnami, proto je tato metoda často doprovázena metodou DTA [17].

Fázové přechody nebo jiné procesy spojené se změnou vlastností zkušební vzorku se projeví na dilatometrické křivce (obr. 7) jako zlom. První derivací křivky lze přesněji stanovit teploty procesů, které se projeví ve formě píků.

Pro experimentální měření se používá nejčastěji zařízení (dilatometr), které umožňuje sledovat délkové změny vzorku, a to buď v uspořádání vertikálním, nebo horizontálním.

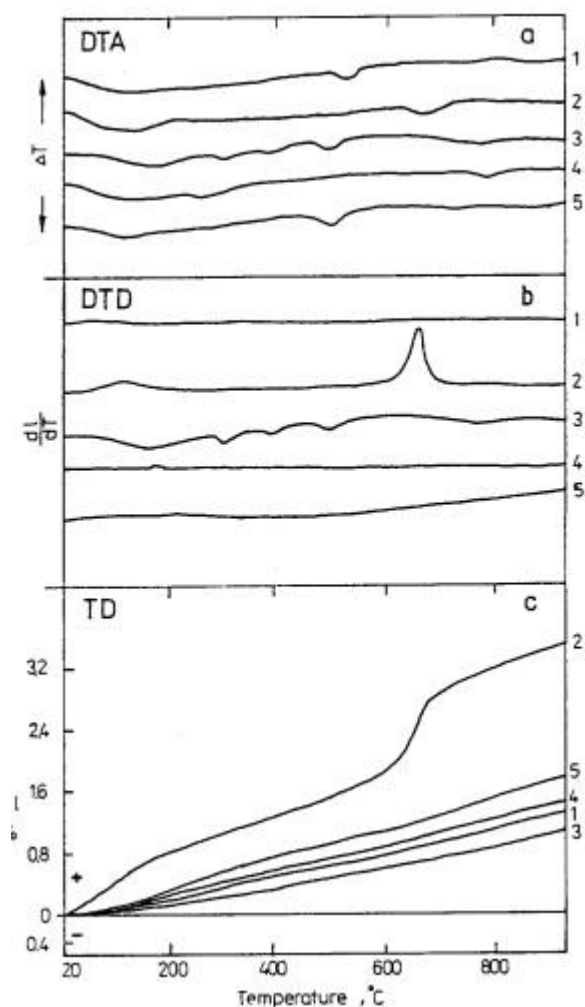
Termodilatometrické metody jsou využívány především ke stanovení koeficientu teplotní roztažnosti kovových i nekovových materiálů, dále ke studiu fázových přeměn typu solid-solid, ke stanovení transformační teploty anorganických i organických skel, ke sledování procesů slinování a průběhu chemických reakcí v pevných látkách.



Obr. 7: Dilatometrická křivka [22].

2.3. Termodilatometrická analýza cementové pasty

Cílem definovat povahu a průběh tepelné deformace fází přítomných ve vytvrzené cementové pastě a určit počáteční teploty v rozsahu $20 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, při kterých se objevuje destrukce v mikrostruktuře cementové pasty vlivem napětí ve fázích. Pro pozorování tepelné deformace v rozmezí $20 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla použita termická analýza, která zahrnovala diferenciální termickou analýzu DTA, která umožnila odhadnout účinek tepelných deformací na fáze cementové pasty, dilatometrii TD, pro pozorování tepelných deformací a diferenciální dilatometrickou analýzu DTD pro rychlost změny.



Obr. 8: Graf DTA, DTD, DT nehydratačních slínekových minerálů a portlandského cementu; 1, C₃S; 2, beta-C₂S; 3 C₃A; 4, C₄AF; 5, portlandský cement [26].

Tepelné deformace zaznamenávají současně křivky (obr. 8) DTA, TD a DTD. Nejvyšší termická expanze byla zaznamenána u C₃A a následně u C₃S a C₄AF. Jediný β-C₂S má slabý endotermický jev, který je v rozsahu teplot 630 – 700 °C. Tento jev je spojen s polymorfní transformací β-C₂S na α-C₂S. Tepelná expanze portlandského cementu je výsledkem lineárních změn cementových minerálních složek [26].

3. EXPETIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité suroviny

- CEM I 42,5 R Českomoravský cement, a.s., závod Mokrá
- CEM II/B – S 32,5 R, Českomoravský cement, a.s, závod Radotín
- Energosádrovec, elektrárna Chvaletice

3.2. Testovací přístroj

- SETARAM SETSYS EVO 24

Měření se provádělo na vertikálním dilatometru SETSys 24 Evo (Setaram) (obr. 9) v režimu TMA. Vertikální konstrukce systému umožňuje pracovat s velmi malým zatížením na vzorek, které využívá pouze zanedbatelnou sílu.



Obr. 9: SETARAM SETSYS EVO [23].

Vzorek je umístěn v držáku ve tvaru trubice a s tyčinkou přenášející délkové změny vzorku do měřicí části dilatometru. Tyčinka působí na vzorek během celého měření konstantní nastavitelnou silou. Držák vzorku a tyčinka musí být vyrobeny ze stejného materiálu, který má navíc minimální teplotní roztažnost a ve vybraném teplotním oboru v něm nedochází k fázovým přeměnám Nejčastěji se pro tyto účely používá křemenné sklo nebo korund. Jako indikátor délkových změn (dilatometrické čidlo) se nejčastěji používá diferenciálního

transformátoru, jehož pohyblivé jádro je spojeno s distanční tyčí. Jiné možnosti indikace jsou opticko – mechanické, tenzometrické, interferometrické a další [14].

V tomto dilatometru SETSys 24 Evo (Setaram) je držák vzorku z korundu, pro inertní atmosféru byl zvolen argon a rychlost ohřevu byla nastavena na 5 °C/ min na 1 250 °C. Vzorek byl ve tvaru hranolu s rovnoběžnými podstavami s rozměrem (8×8) mm a s výškou 8-10 mm.

3.3. Příprava vzorků pro TDA

Trámečky, z kterých byla vyřezána tělíska, byly připraveny namícháním cementové pasty s $W / C = 0,4$. Cementová pasta byla převedena do formy, zakryta strečovou folií a vložena do klimatické komory s konstantní relativní vlhkostí 50 % a teplotou 25 °C. Po 1 dni byly trámečky vyjmuty z formy a vloženy do klimatické komory. Tělíska o rozměru (8×8×8-10) mm byly vyřezány za sucha z prostřední části trámečku tak, aby každá strana byla 5 mm od kraje. Vzorky byly měřeny po 1, 2, 3, 7 a 28 dnech hydratace. Pro další měření byly jednotlivé trámečky zabaleny do strečové folie a vloženy do klimatické komory. Tělíska byla měřena v 1, 2, 3, 7 a 28 dni hydratace. Pro další sérii vzorků byla část trámečku rozemleta ve vibračním mlýnu a měřena jako prášek. Vzorek byl měřen po 1, 2, 3 a 7 dnech hydratace.

Další cementové pasty byly připraveny s přidavkem sádrovce. Celkový obsah sádrovce byl zvýšen o 1, 2 a 3 %. K portlandskému cementu bylo přidáno vypočtené množství sádrovce, které odpovídalo 1, 2 a 3 % hmotnosti portlandského cementu. Směs byla na míchačce homogenizována a po přidání vody byla připravena cementová pasta $W / C = 0,4$. Směs byla převedena do formy, zakryta strečovou folií a vložena do klimatické komory. Tělíska byla připravena v 1. a 2. dnu hydratace.

3.4. Příprava vzorků pro DTA

Byly připraveny trámečky z cementové pasty s $W / C = 0,4$. Část trámečku byla rozemleta ve vibračním mlýnu. Měření vzorků probíhalo v časových intervalech 1, 2, 3 a 7 dni.

3.5. Příprava vzorku pro XRD

Byla připravena cementová pasta se zvýšeným obsahem sádrovce o 1, 2 a 3 %. Směs byla převedena do formy, zakryta strečovou folií a vložena do klimatické komory. Po 1 dni hydratace byly připraveny práškové vzorky a k měření XRD spekter byl využit přístroj Empyrean od firmy Panalytical.

3.6. Příprava vzorků pro SEM

Byl připraven trámeček z cementové pasty s $W / C = 0,4$. Z trámečku byly odštípnuty tři kostky každá s délkou strany cca 2 cm. Jedna kostka byla vypálena na teplotu 800 °C, další na 1 070 °C a třetí kostka na 1 170 °C pro účely charakterizace struktury ve významných stádiích termodilatometrických změn vzorku.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Termodilatometrická analýza

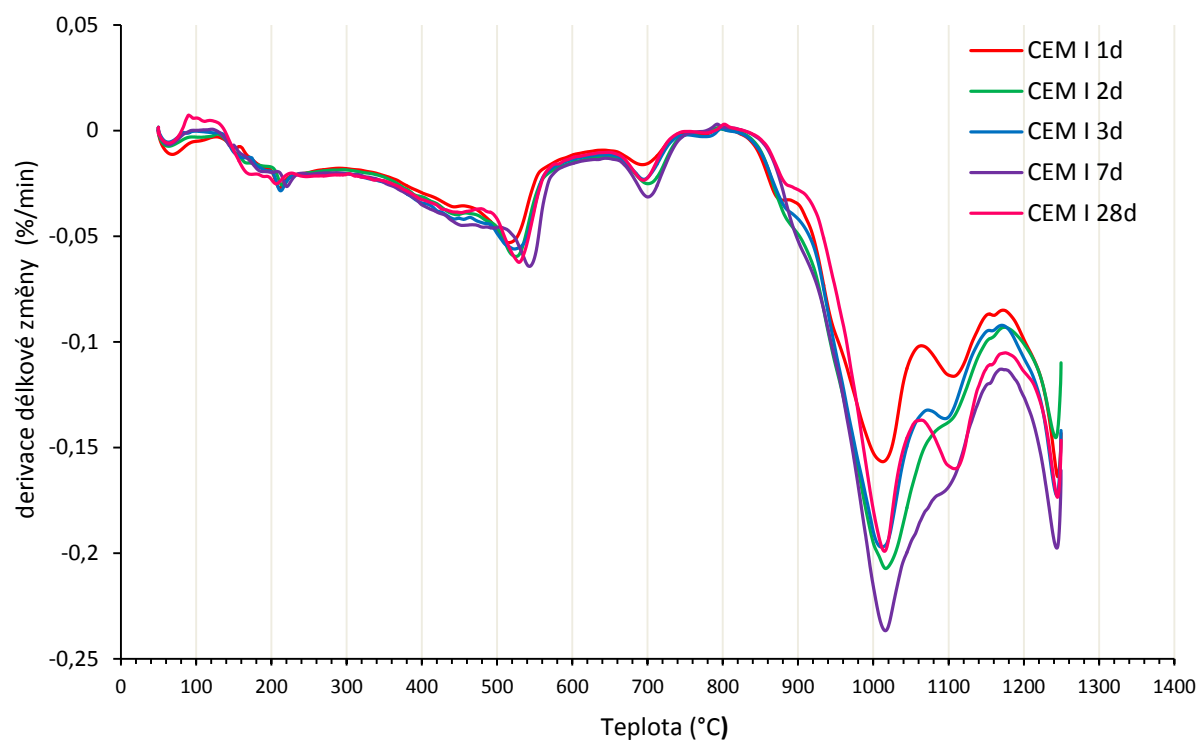
Termodilatometrickou analýzou bylo zjištěno několik fyzikálních a chemických procesů v zatvrdlé cementové pastě v průběhu zahřívání na vysoké teploty. Pro zvýraznění probíhajících délkových/objemových změn vzorku byly naměřené TDA křivky derivovány a byly tak získány křivky dTDA.

4.1.1. CEM I 42,5 R

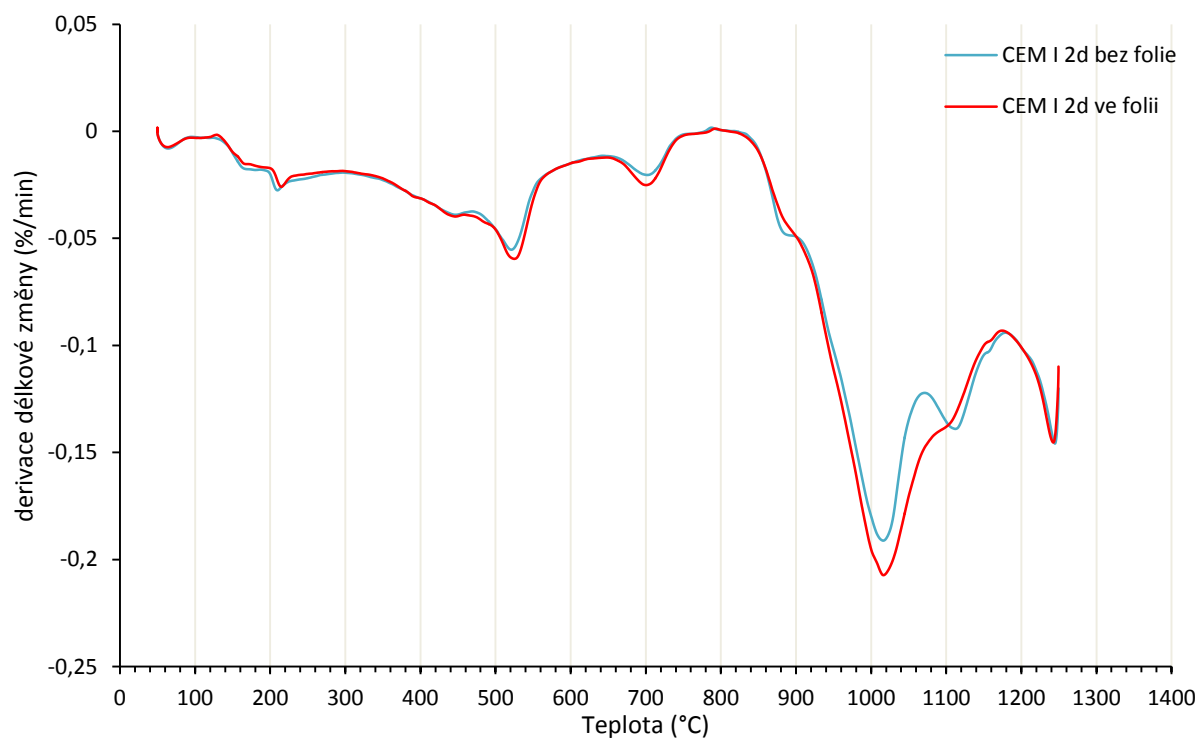
Průběh dTDA křivek pasty z CEM I je uveden v grafu (obr. 10). V teplotním intervalu 100 – 500 °C dochází k pozvolnému smrštění pasty v důsledku rozkladu C-S-H gel, což odpovídá zjištěním v práci [27]. Při teplotě 200 až 230 °C dochází k dehydrataci AFt, příp. AFm, jak potvrzují výsledky uvedené v kap. 4.1.3, což se projevuje malým smrštěním. Dále se v teplotním intervalu 500 – 550 °C projevuje smrštěním rozklad portlanditu. Při teplotě 700 °C dochází k rozkladu kalcitu doprovázenému opět smrštěním, což dokládají výsledky uvedené v kap. 4.1.2 Na základě snímků SEM viz. kap. 4.4, začíná nad 800 °C (obr. 19) pomalé slinování a tvorba lokálních eutektit, což způsobuje značné smrštění se dvěma výraznějšími maximy při teplotách 1 070 °C a 1 170 °C. Původní struktura, která se vyznačuje ostrými hranami dehydratovaných hydratačních produktů, se nad 800 °C postupně mění, přičemž dochází zejména k zaoblování hran a slinování nejdrobnějších částecek do oblých útvarů (obr. 19 a 20).

Vliv doby hydratace na výsledky termodilatometrických analýz je uveden na obr. 10. Z porovnání dTDA křivek je patrný nárůst smrštění souvisejícího s dehydratací portlanditu a posunu píku souvisejícího s rozkladem AFt po 1 dni o asi 20 °C výš po delších časech hydratace, kdy už ale souvisí s rozkladem AFm. Tento posun je lépe patrný z výsledků v kap. 4.1.3 Na ostatní efekty nemá doba hydratace výraznější vliv (množství CSH gelu) nebo opakovatelnost měření není dostatečná pro interpretaci vlivu (rozklad kalcitu). dTDA křivka pasty po 7 dnech hydratace se liší od zbylých měření. Důvod odlišnosti křivky se nepodařilo objasnit.

Pro ověření vlivu způsobu uložení vzorků hydratujících past byly provedeny srovnávací TDA měření trámečků uložených v klimatické komoře ve fólii a bez fólie. Křivky dTDA tělísek připravených z trámečků, které hydratovali ve folii a bez folie jsou porovnány v grafu (obr. 11). Obě křivky jsou velmi podobné, menší rozdíly nastávají až v oblasti slinování nad 800 °C.

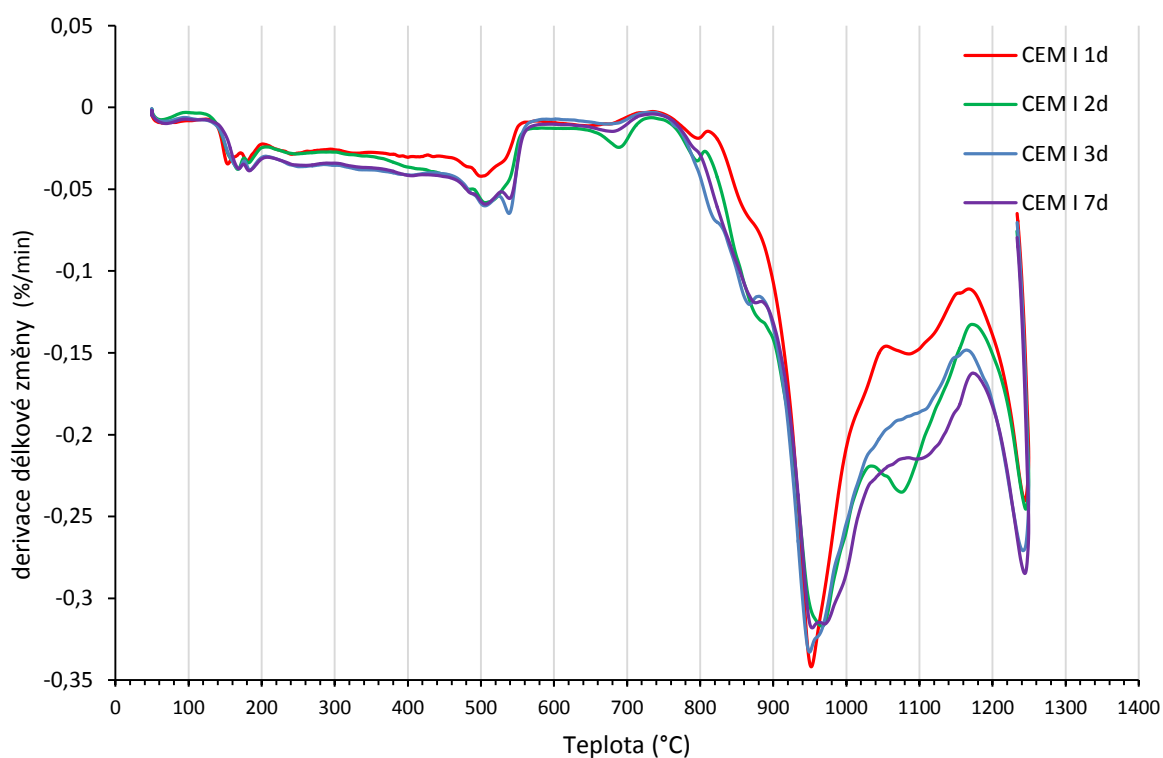


Obr. 10: Graf TDA cementové pasty CEM I - tělíka.



Obr. 11: Graf TDA 2d - srovnání hydratace trámečků ve folii a bez folie.

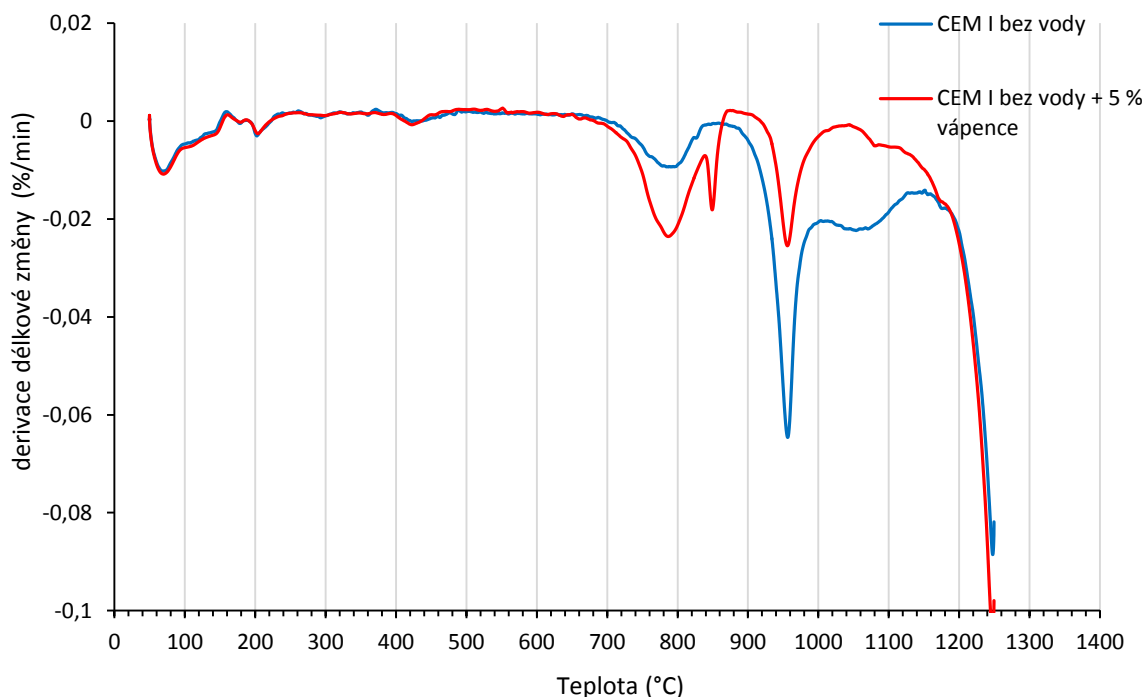
Projev objemových změn související s chemickými a fyzikálními ději uvnitř tělesa může být významně ovlivněn tuhou strukturou okolních fází v rámci testovaného tělesa a nemusí se dostatečně projevit na jeho celkové měřené délkové změny v průběhu termodilatometrické analýzy. Proto byla provedena série TDA vzorků cementových past, které byly měřeny jako práškové vzorky v kelímku po jejich rozemletí. Výsledky jsou uvedeny na obr. 12. Při TDA analýze práškových vzorků nedochází k tak výraznému teplotnímu zpoždění dilatometrických projevů některých rozkladných procesů, jako je tomu v případě měření tělísek. Rozklad AFt/AFm a portlanditu je posunut o cca 50 °C níže a více tak odpovídá teplotám uváděným u těchto procesů v literatuře [26, 27]. Nicméně v důsledku výkyvů v jemnosti mletí a míry zhutnění prášku před měřením se snižuje jeho opakovatelnost a pro kvantitativní analýzu je lepší provádět měření na tělískách.



Obr. 12: Graf TDA cementové pasty CEM I – prášky.

4.1.2. CEM I 42,5 R s přidavkem vápence

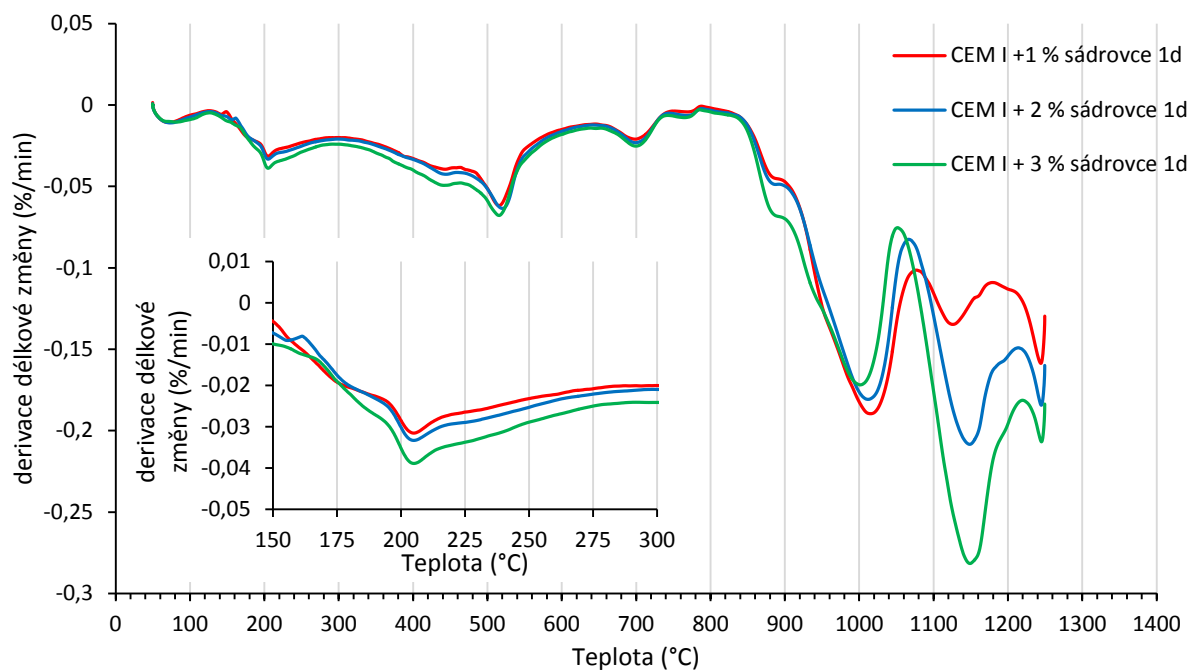
Pro ověření polohy dilatometrického efektu spojeného s rozkladem kalcitu bylo provedeno měření prášku CEM I bez vody a prášku CEM I s 5% přidavkem mikromletého vápence (obr. 13). S přidavkem vápence k cementu se zintenzivnilo smrštění s maximem při 800 °C, což potvrzuje identifikaci kalcitu. Další píky souvisí s reakcí vzniklého CaO a cementu.



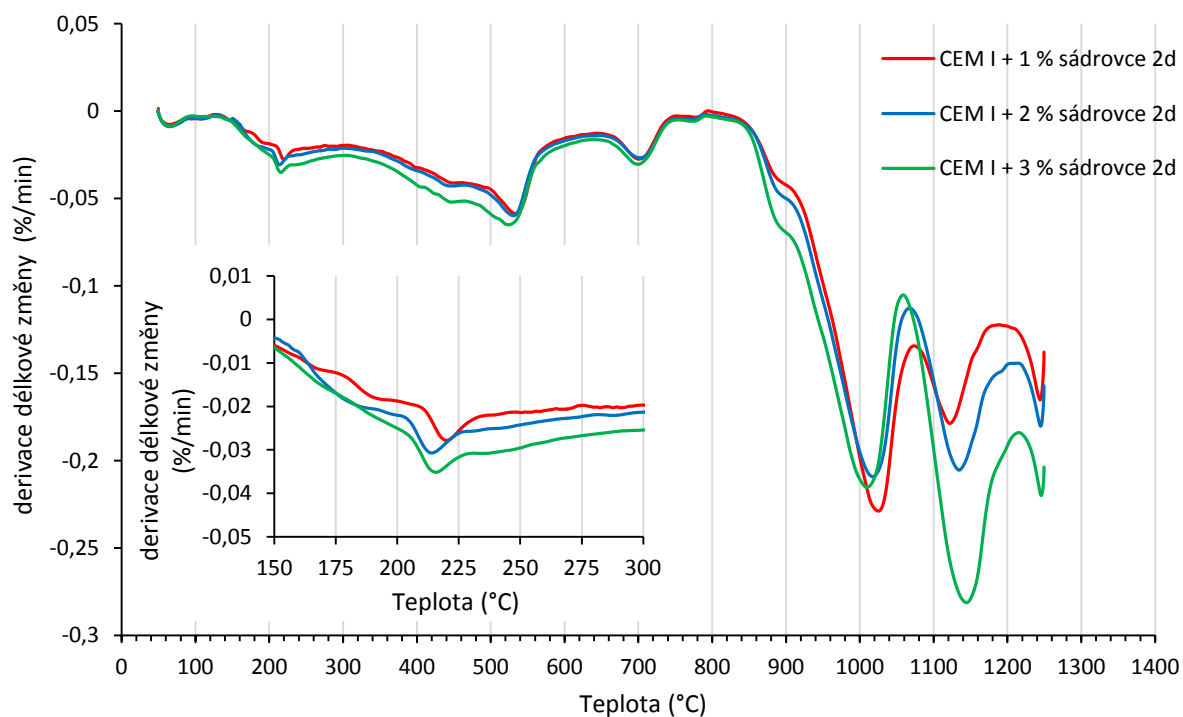
Obr. 13: Graf TDA CEM I bez vody a s přidavkem vápence.

4.1.3. CEM I 42,5 R s přidavkem sádrovce

Pro objasnění objemových změn spojených s rozkladem AFt/AFm fází byla provedena série měření cementových past po 1 a 2 dnech hydratace s přidavkem sádrovce navíc (1, 2 a 3 %). S přidavkem sádrovce do cementové pasty dochází k postupnému zvýšení jednotlivých efektů. Při 1. dni hydratace (obr. 14) je poloha píku při nižší teplotě (205 °C), což značí rozklad AFt, a s rostoucím množstvím sádrovce se intenzita objemové změny zvyšuje. Po 2 dnech hydratace se pík posouvá na 220 °C a opět platí, že čím vyšší je obsah sádrovce v cementové pastě, tím intenzivnější pík vzniká. Nad 800 °C už probíhá slinování, které je ovlivněné množstvím přidaného sádrovce. Sádrovec podporuje slinování a zároveň snižuje teplotní odolnost cementové pasty, při přidavku 3 % sádrovce dojde ke značnému zvětšení píku. Stejně vzorky byly měřeny na XRD, kde se ale obsah pozorovaných látek s přidavkem sádrovce příliš neměnil kromě portlanditu (tab. 3). XRD potvrdilo přítomnost pouze AFt, přítomnost AFm nebyla zjištěna.



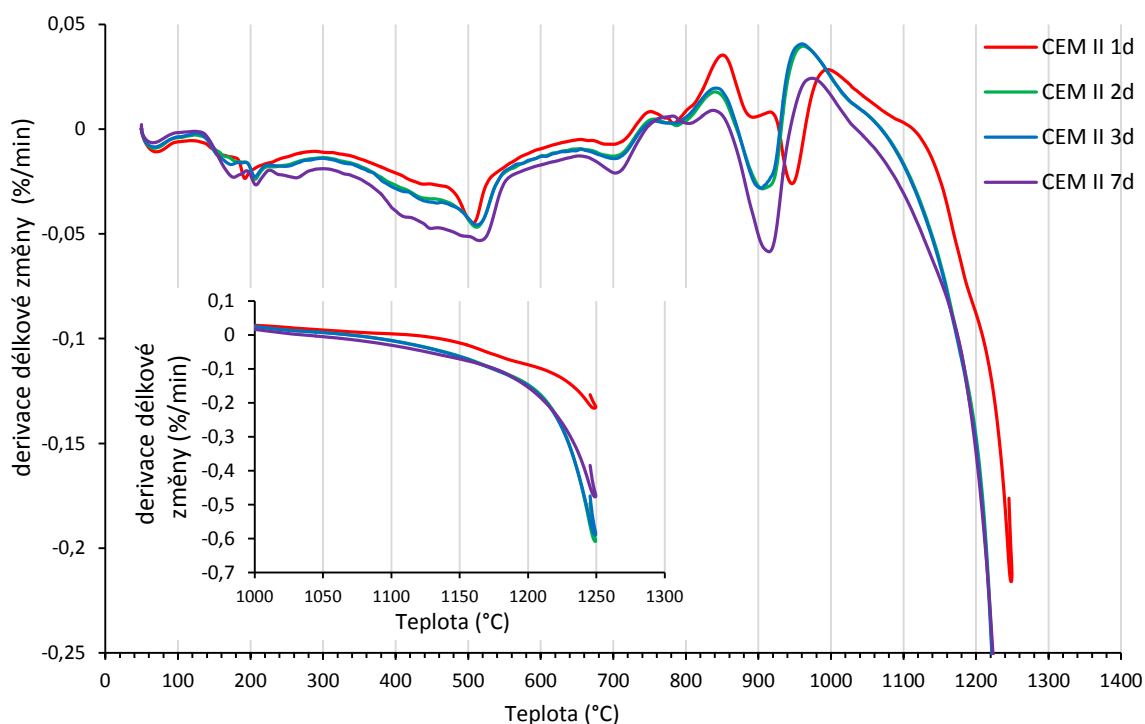
Obr. 14: Graf TDA CEM I 1d s přídavkem sádrovce.



Obr. 15: Graf TDA CEM I 2d s přídavkem sádrovce.

4.1.4. CEM II/B-S 32,5 R

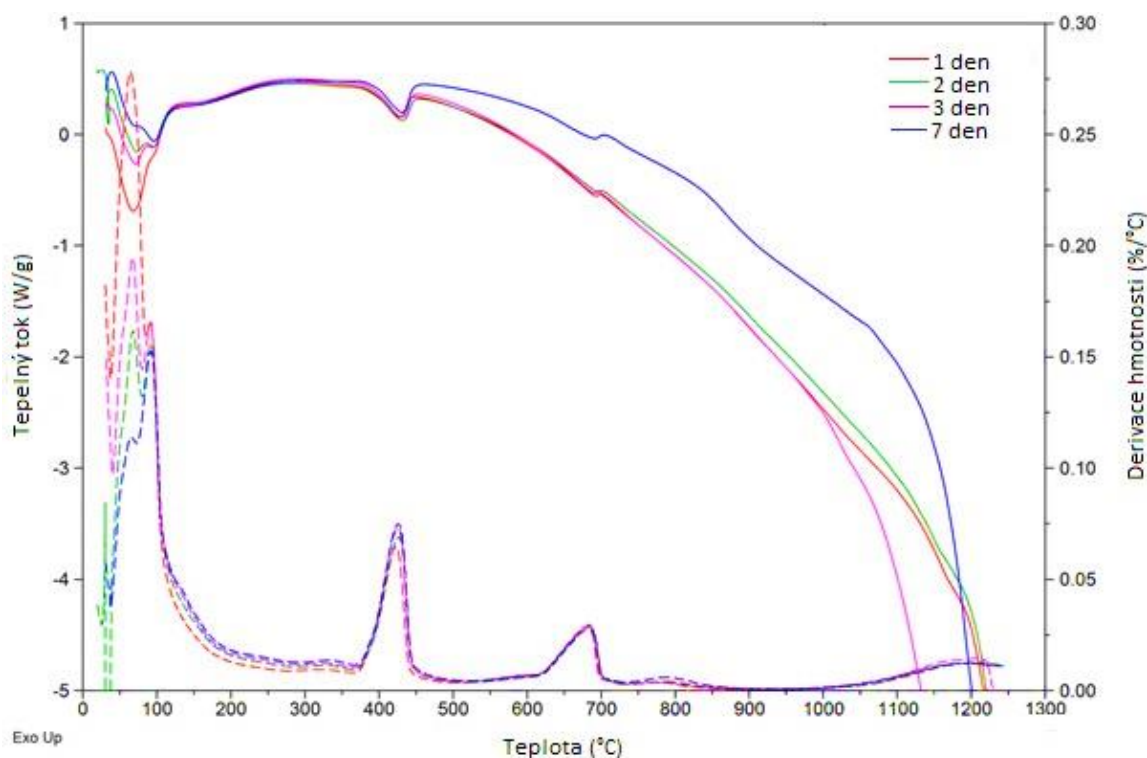
Termodilatometrická analýza byla také provedena na portlandském struskovém cementu CEM II/B-S 32,5 R (obr. 16). CEM II má menší množství hydratačním produktů, méně hydratuje, než CEM I a obsahuje výrazně menší množství portlanditu. Při 520 °C se objevuje pík portlanditu, který se přibývajícimi dny hydratace příliš nemění. Přítomná struska spotřebovává vápenaté ionty z pórového roztoku a proto se množství portlanditu nezvětšuje jako u CEM I. U směsného cementu je zajímavá jeho teplotní odolnost oproti CEM I, protože obsahuje menší množství portlanditu. Do 1 100 °C dochází k mírnému smrštění, ale od 1 150 °C už jsou objemové změny prudké.



Obr. 16: Graf TDA CEM II.

4.2. Termogravimetrická a diferenční termická analýza

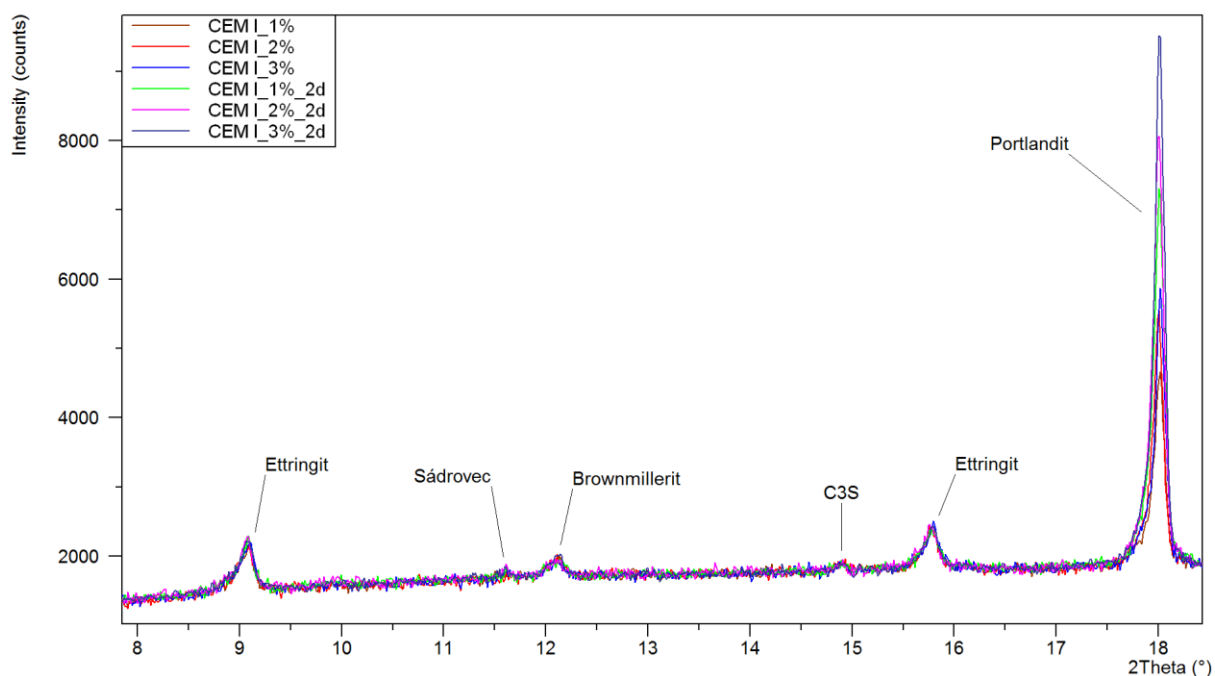
Pro potvrzení TDA byla provedena TG-DTA. Z výsledků uvedených v grafu (obr. 17) lze ze začátku do teploty 100 °C vidět pokles odpařování nevázané vody v pórech cementové pasty. S rostoucí dobou hydratace začínají přibývat hydratační produkty, což je pozorovatelné na dTG křivce v rozmezí 100 až 500 °C. Hmotnostní schodek spojený s endotermem při teplotě 450 °C odpovídá dehydrataci portlanditu, jehož množství s dobou hydratace roste. Následující ostře zakončený pík při teplotě 700 °C značí kalcit a podlouhlý pík při 800 °C odpovídá vzniku karbonátů sekundární karbonataci hydratačních produktů. Slinování se projevuje na sklonu DTA křivky asi od 1000 °. V procesech spojených s tepelnou odolností betonu a pro stanovení odolnosti ohnivzdorných betonů až žárobetonů je lepší TDA. U TDA je problematická opakovatelnost, která je pro analýzu důležitá, a je nutné problém do budoucna vyřešit.



Obr. 17: Graf DTA CEM I.

4.3. Rentgenová difraktometrie

Pro kvantitativní stanovení vzorku byla použita rentgenová difraktometrie. Měřeny byly vzorky cementové pasty s navíc přidaným sádrovcem (1, 2 a 3 %). Výsledky byly porovnány s měřením TDA viz. kap. 4.1.3.



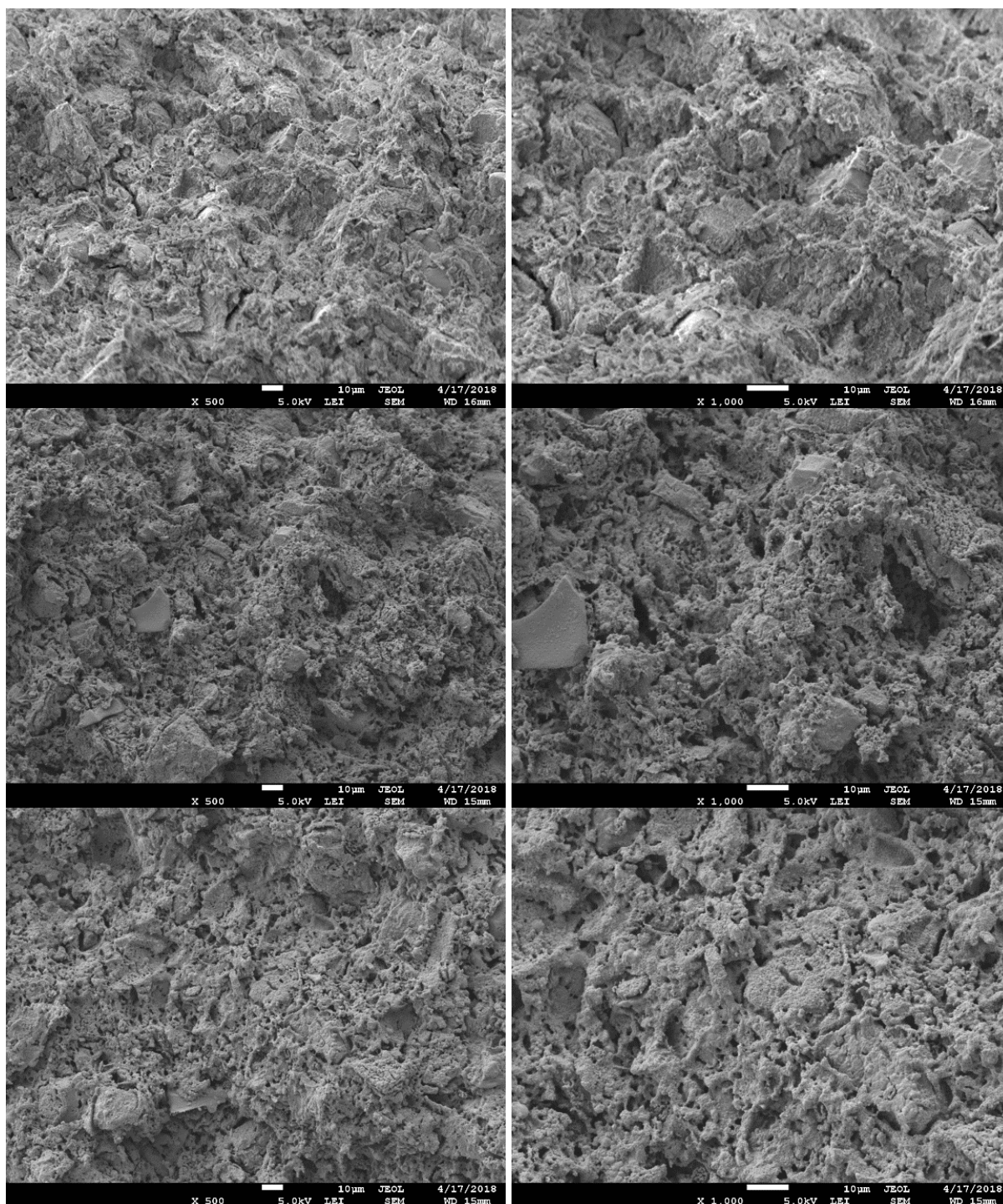
Obr. 18: RTG difraktogram cementové pasty s přidavkem sádrovce.

Tab. 3: Procentuální složení CEM I s přidavky sádrovce.

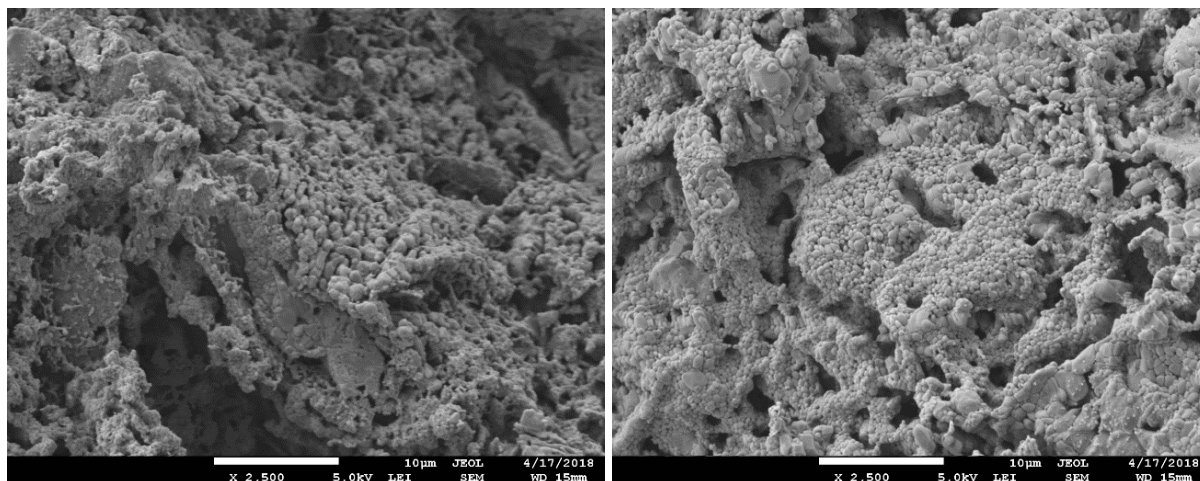
	+ 1 % sádrovce	+ 2 % sádrovce	+ 3 % sádrovce
Hatrurit	44 %	46 %	45 %
Ettringit	10 %	10 %	11 %
Brownmillerit	6 %	6 %	5 %
Portlandit	18 %	17 %	16 %
Larnit	15 %	15 %	15 %
Kalcit	6 %	6 %	6 %
Sádrovec	0 %	0 %	1 %

4.4. Rastrovací elektronová mikroskopie

Za účelem charakterizace struktury cementových past ve významných stádiích termodilatometrických změn vzorku byly pořízeny snímky pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Ze snímků je patrné, že nad 800 °C začíná pomalé slinování a tvorba lokálních eutektik. Původní struktura, která se vyznačuje ostrými hranami dehydratovaných hydratačních produktů, se nad 800 °C postupně mění, přičemž dochází zejména k zaoblování hran a slinování nejdrobnějších částic do oblých útvarů.



Obr. 19: Snímky SEM CEM I při teplotách výpalu 800 °C (nahore), 1070 °C (uprostřed) a 1170 °C (dole).



Obr. 20: Snímky SEM CEM I při teplotě výpalu 1070 °C (vlevo) a 1170 °C (vpravo).

5. ZÁVĚR

Tato práce se zabývá charakteristikou hydratačních produktů cementu pomocí termodilatometrické analýzy. Cementové pasty byly připraveny z CEM I, CEM I s přídavkem sádrovce a CEM II. Z trámečků byly připraveny vzorky v podobě tělísek a prášků. Měření bylo provedeno po 1, 2, 3, 7 a 28 dnech hydratace. Z naměřených dTDA křivek vyplývá, že křivky vzorků, které hydratovaly ve folii a bez folie jsou velmi podobné. Nezáleží tedy, zda-li cementová pasta hydratuje zabalená ve strečové folii nebo bez folie. Byla popsána dTDA křivka, kdy v širokém teplotním intervalu 150 – 500 °C dochází ke smrštění v souvislosti s dehydroxylací C-S-H gelu. Další smrštění se objevuje při teplotě 500 – 550 °C, kde dochází k dehydrataci portlanditu, jehož množství se s dobou hydratace zvyšuje. Při 700 °C je pozorován rozklad kalcitu. Nad 800 °C dochází v důsledku slinování a tvorby lokálních eutektik k výraznému smršťování, jak potvrdily snímky SEM.

Ze srovnání výsledků TG-DTA a TDA vyplývá, že pro stanovení odolnosti ohnivzdorných betonů až žárobetonů je vhodnější TDA, protože přesněji zachycuje slinování a tvorbu eutektik. Ve srovnání s TG-DTA jsou také lépe patrné sulfoaluminátové fáze AFt/AFm. U TDA je ovšem problematická opakovatelnost měření, která je pro analýzu důležitá, a je nutné problém do budoucna vyřešit. Pro stanovení celkového množství hydratačních produktů a kvantifikaci portlanditu, kalcitu a karbonátů je vhodnější metoda TG-DTA.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BARTA, Rudolf. Chemie a technologie cementu. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961, 1107 s.
- [2] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [3] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. BJ16 - Maltoviny: modul M02. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014, 133 s. Studijní opory pro studijní programy s prezenční formou studia. ISBN 978-80-214-4973-2.
- [4] Beton - vztah mezi strukturou a vlastnostmi [online]. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, katedra materiálového inženýrství a chemie [cit. 2017-12-04]. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/mi1/MI6.pdf>
- [5] MujBeton.cz [online]. [cit. 2017-12-05]. Dostupné z: <http://www.mujbeton.cz/jak-se-vyrabi-cement>
- [6] Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [7] KALLAUNER, Otakar. Portlandský cement II. díl. Praha II.: Státní nakladatelství technické literatury, 1954, 104 s.
- [8] L'URJE, Jurij Sergejevič. Portlandský cement. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963, 331 s.
- [9] AÏTCIN, Pierre-Claude. Vysokohodnotný beton. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [10] PYTLÍK, Petr. Technologie betonu. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. Učebnice (VUTIUM). ISBN 80-214-1647-5.
- [11] MEC, Pavel, Tereza MURÍNOVÁ a Karel KUBEČKA. Možnosti využití termické analýzy v oblasti stavebních materiálů. Stavební obzor [online]. 2013, (2), 39-43 [cit. 2018-02-07]. Dostupné z: https://is.vstecb.cz/repo/25383/so_02_2013_mec.pdf
- [12] SEILEROVÁ, Lenka, Hana BRUSOVÁ, Bohumil KRATOCHVÍL a Lukáš KREJČÍK. Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv. Chemické listy[online]. 2012 [cit. 2018-02-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_890-895.pdf
- [13] Metody termické analýzy [online]. In: . [cit. 2018-02-11]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/chemsekcetgir/termanal.pdf>
- [14] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. Experimentální metody v anorganické technologii. Druhé. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-2.
- [15] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Termická analýzy [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2018-02-11]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [16] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMANOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové

- materiály [online]. VŠCHT Praha, 2012 [cit. 2018-02-11]. Dostupné z:
<http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [17] ZÝKA, Jaroslav. Analytická příručka. 3. přeprac. a rozšíř. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980.
- [18] KARASOVÁ, Alexandra a Andra NISTOR. OPTICKÁ (světelná) MIKROSKOPIE [online]. [cit. 2018-02-24]. Dostupné z:
https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected
- [19] SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE [online]. In: . Univerzita Palackého v Olomouci: Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů [cit. 2018-02-24]. Dostupné z: http://www.rcptm.com/wpcontent/uploads/2015/12/vp2_Katalog_RCPTM_sem_c s.pdf
- [20] KOPECKÁ, Jitka. Laboratoř charakterizace nano a mikrosystémů: Elektronová mikroskopie [online]. In: . [cit. 2018-02-24]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/EM.pdf?redirected>
- [21] DUFKA, Amos a Jan NOVÁK. Laboratorní experimentální metody. Brno: VUT, 2007, 155 s.
- [22] Termická analýza materiálu [online]. In: . Mockva: Moskevská státní univerzita, 2010 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: http://nano.msu.ru/files/systems/4_2010/practical/03_full.pdf
- [23] [online]. [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <http://us.setaram.com/en/setaram-products/thermal-analysis/thermo-mechanical-analysis-tma-dilatometry/setsys-evolution-tma/>
- [24] DOLNÍČEK, Zdeněk. Laboratorní metody výzkumu [online]. Olomouc: Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 2005 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: http://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2005_Dolnic ek_Zdenek_Metody_laboratorniho_vyzkumu.pdf
- [25] *ChemPoint* [online]. [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [26] PIASTA, J. Heat deformationsof cement paste phases and themicrostructureof cement paste. *Matériaux et Constructions*. 1984, 17(6), 415-420. DOI: 10.1007/BF02473981. ISSN 0025-5432. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02473981>
- [27] TRNÍK, Anton, Jan FOŘT, Milena PAVLÍKOVÁ, Monika ČÁCHOVÁ, David ČÍTEK, Jiří KOLÍSKO, Robert ČERNÝ a Zbyšek PAVLÍK. UHPFRC athightemperatures – Simultaneousthermalanalysis and thermodilatometry. 2016, , 040028-. DOI: 10.1063/1.4955259. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4955259>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

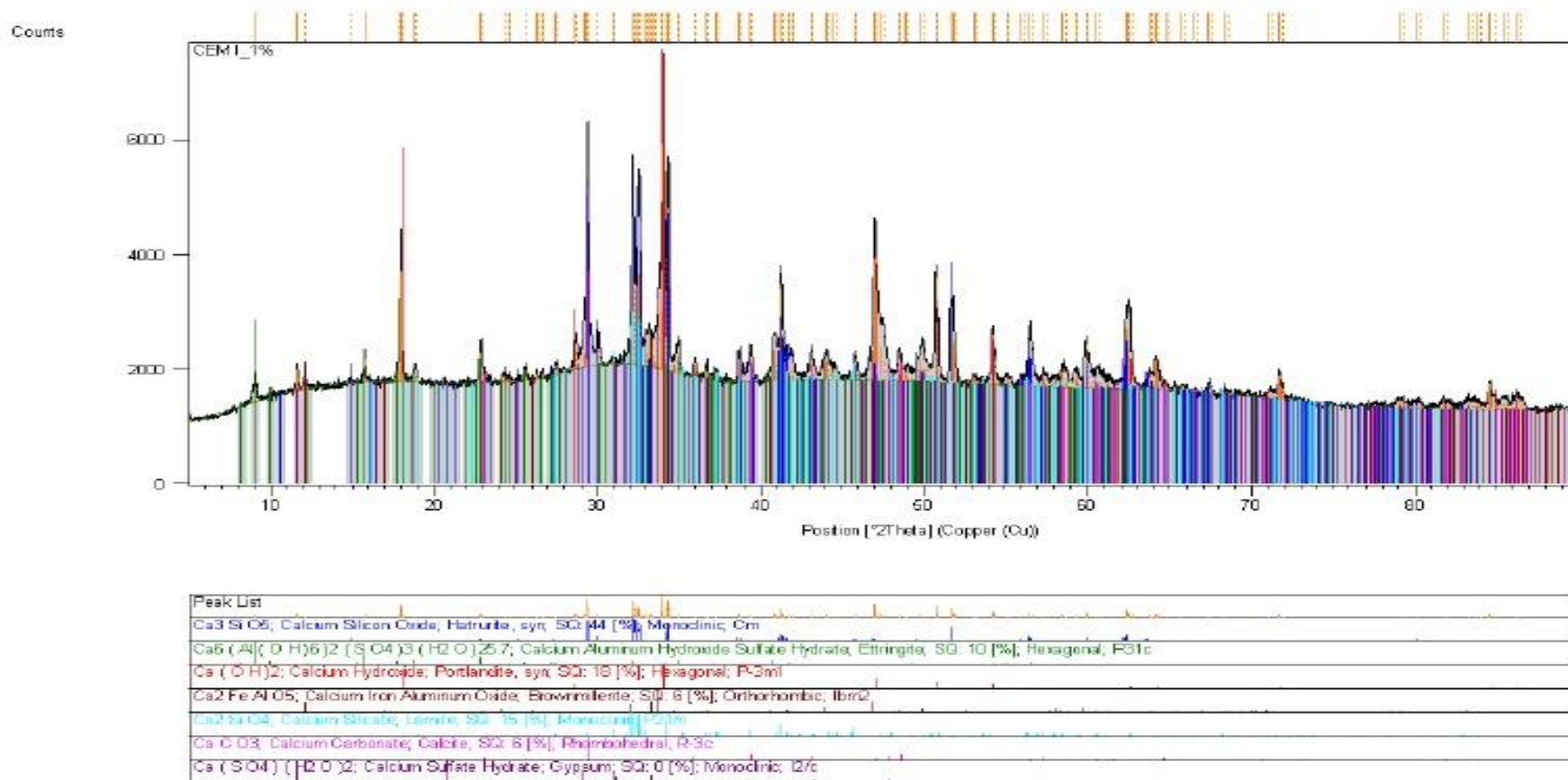
C ₃ S	alit
C ₂ S	belit
C ₃ A	trikalciumpuluminát
C ₄ AF	brownmillerit
CA	monokalciumpuluminát
DTA	diferenční termická analýza
TG	termogravimetrická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
DDTA	derivační diferenční termická analýza
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
TD	termodilatometrie
TMA	termomechanická analýza
ETA	emanační termická analýzy
DPA	diferenční tlaková analýzy
EGD/EGA	detekce/analýza uvolněných plynů
HSM	termomikroskopie

Přílohy

Date: 5/4/2018 Time: 1:09:30 PM

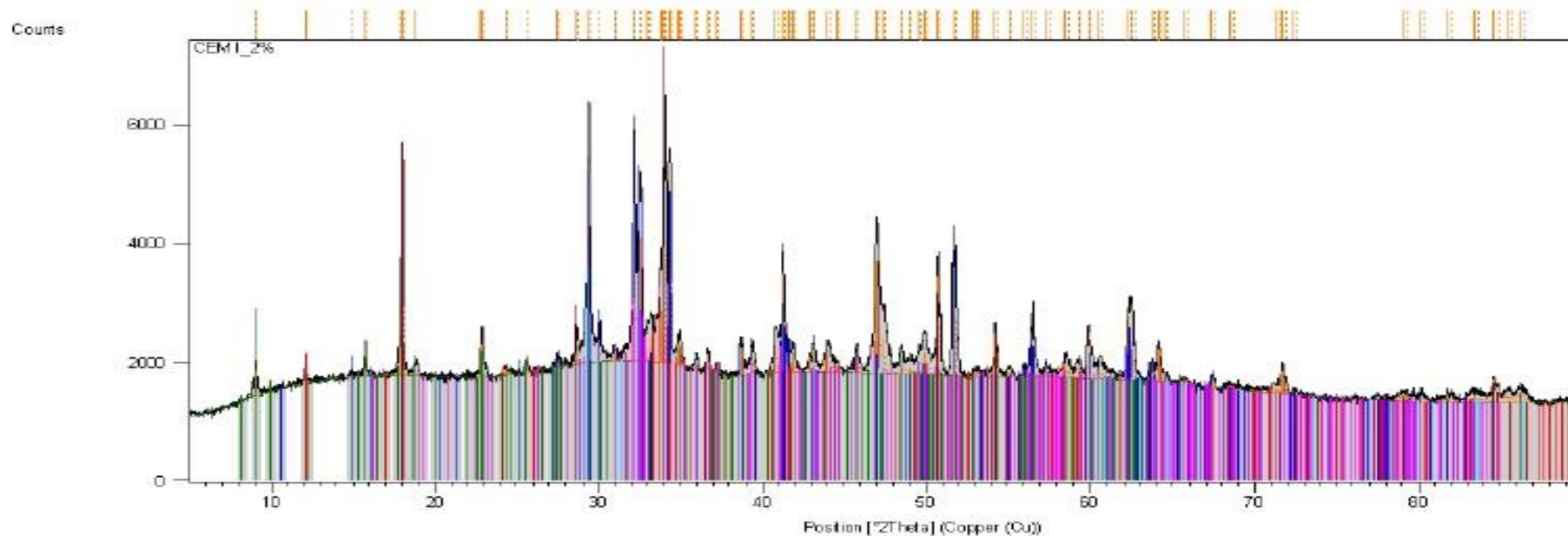
File: CEM I_1%

User: lab0009



Page: 1 of 1

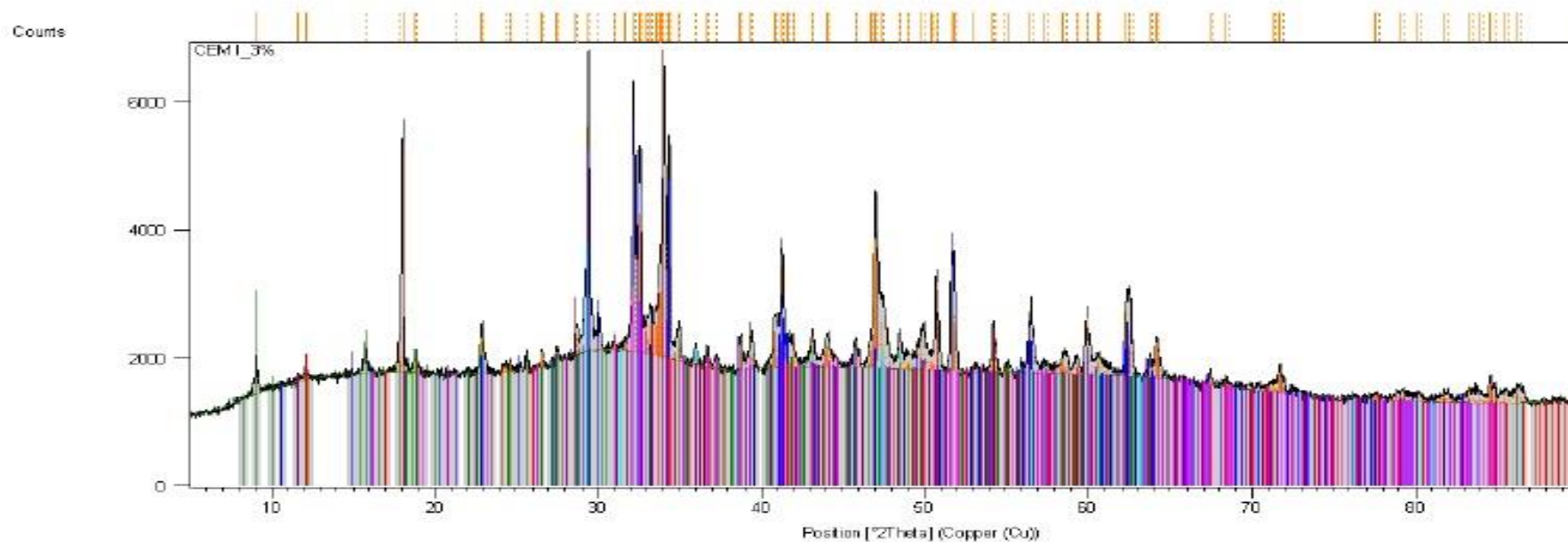
Obr. 21: RTG difraktogram cementové pasty + 1 % sádrovce.



Peak List

$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_5$; Calcium Silicon Oxide; Hettrunite, syn; SQ: 45 [%]; Monoclinic; Cm
$\text{Ca}_5(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$; Calcium Aluminum Hydroxide Sulfate Hydrate; Ettringite; SQ: 10 [%]; Hexagonal; P31c
$\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{O}_5$; Calcium Iron Aluminum Oxide; Brownmillerite; SQ: 6 [%]; Orthorhombic; Ibm2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$; Calcium Hydroxide; Portlandite, syn; SQ: 17 [%]; Hexagonal; P3m1
CaCO_3 ; Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 5 [%]; Rhombohedral; R-3c
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$; Calcium Silicate; Larnite; SQ: 15 [%]; Monoclinic; P21/n

Obr. 22: RTG difraktogram cementové pasty + 2 % sádrovce.



Peak List

Ca_3SiO_5 , Calcium Silicon Oxide, Beltrunite, syn, SG: 45 [%], Monoclinic, Cm
$\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$, Calcium Aluminum Hydroxide Sulfate Hydrate, Ettringite, SG: 11 [%], Hexagonal, P31c
$\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{O}_5$, Calcium Iron Aluminum Oxide, Brownmillerite, SG: 5 [%], Orthorhombic, Bm2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, Calcium Hydroxide, Portlandite, syn, SG: 16 [%], Hexagonal, P3m1
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Calcium Carbonate, Calcite, syn, SG: 6 [%], Rhombohedral, R-3c
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$, Calcium Silicate, Larnite, SG: 15 [%], Monoclinic, P21/n
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, Calcium Sulfate Hydrate, Gypsum, syn, SG: 1 [%], Monoclinic, C2/c

Obr. 23: RTG difraktogram cementové pasty + 3 % sádrovce.

